

**UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE**  
**Faculté de génie**  
**Département de génie chimique et de génie biotechnologique**  
**en collaboration avec le Centre Universitaire de Formation en Environnement**

# **OPTIMISATION DE LA PRODUCTION DU BIODIESEL À PARTIR D'HUILES DE MICROALGUES ET D'HUILES USÉES**

**Mémoire de maîtrise**  
**Spécialité : Environnement**

**Mostafa CHAMOUMI**

**Jury :**  
**Michèle HEITZ (directeur)**  
**Nathalie FAUCHEUX (co-directeur)**  
**J. Peter JONES (rapporteur)**  
**Daniel BRUNEL (évaluateur externe)**



Library and Archives  
Canada

Published Heritage  
Branch

395 Wellington Street  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

Bibliothèque et  
Archives Canada

Direction du  
Patrimoine de l'édition

395, rue Wellington  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

*Your file Votre référence*

*ISBN: 978-0-499-00301-0*

*Our file Notre référence*

*ISBN: 978-0-499-00301-0*

#### NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

#### AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

---

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

Canada

*À mes parents, à ma femme et à mes enfants*

# RÉSUMÉ

L'augmentation de la consommation du pétrole, principale source d'énergie fossile actuelle, utilisée en grande partie par le secteur du transport, fera en sorte que ses réserves risquent de diminuer dans le futur. Ainsi, la dépendance des pays consommateurs vis-à-vis des pays producteurs ne fera que s'accroître. Par ailleurs, les transports sont considérés comme la première source d'émissions de gaz à effet de serre (GES) dont le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), gaz lié aux changements climatiques. Ces facteurs ainsi que l'instabilité des cours du pétrole ont incité les politiques et par conséquent les chercheurs à trouver, de façon urgente, des sources alternatives au pétrole. Le retour au biodiesel initié et utilisé, il y a plus d'un siècle, par Rudolph Diesel (1858-1913), s'avère une des solutions possibles.

Ces dernières années, la plupart des biodiesels industriels sont produits à partir de l'huile (triglycérides) extraite de matières premières végétales (colza, tournesol, soja, etc.). Afin de changer leurs propriétés physico-chimiques pour les rendre similaires à celles du pétro-diesel, les triglycérides sont transestérifiés en esters alkylés d'acides gras, qui peuvent être utilisés dans un moteur classique, sans modification. Sur le plan écologique, en plus de la capacité des plantes oléagineuses à réduire les émissions polluantes de GES en piégeant et en consommant notamment le CO<sub>2</sub>, l'utilisation du biodiesel réduit les émissions nettes de polluants. Or, une forte demande des plantes oléagineuses comme matières premières pour produire du biodiesel pourrait augmenter le prix des huiles qui sont également nécessaires à l'alimentation humaine. D'autre part, l'utilisation de telles huiles engendre des coûts de production de biodiesel. Afin de surmonter ces problèmes sociaux, économiques et environnementaux, l'utilisation des huiles usées et des microalgues comme matières premières s'avère la solution la plus plausible.

Concernant les huiles usées, le rejet de ces résidus graisseux dans le réseau d'assainissement est un risque pour l'environnement et pour les installations de traitement des eaux. Ces huiles gênent le bon fonctionnement des stations d'épuration lorsqu'elles sont rejetées dans le réseau d'assainissement, ce qui entraîne un surcoût. Le déversement de ces huiles provoque de nombreuses nuisances à savoir l'obturation des canalisations, la difficulté de traitement des

graisses en station d'épuration, la production d'odeurs nauséabondes et de gaz toxiques, la corrosion des canalisations et le déséquilibre de la faune et de la flore aquatique, d'où l'intérêt de les valoriser en biodiesel.

Quant aux microalgues, leur valorisation en biocarburant se développe depuis plusieurs années. Ce sont des microorganismes très anciens et il en existerait au moins 100 000 espèces, dont une cinquantaine seulement sont bien connues parmi les 40 000 déjà étudiées. Il reste donc encore un très grand potentiel à explorer. Ces microorganismes capturent, concentrent et fixent l'énergie de la lumière dans la biomasse. Les procédés de production des microalgues sont variés. Certains d'entre eux permettent d'absorber les émissions de CO<sub>2</sub> atmosphérique de divers procédés comme celles issues des cimenteries. La grande capacité des microalgues à épurer les effluents industriels, municipaux ou agricoles, peut aussi être avantageusement exploitée.

Les microalgues présentent un potentiel de productivité pouvant dépasser dix fois les meilleures cultures agricoles conventionnelles. La production industrielle de microalgues se présente donc, de plus en plus, comme une solution durable intéressante. Les modes et les procédés de production ont évolué au cours des années. Le mode autotrophe, le plus répandu, développé avec l'énergie solaire, permet de convertir le CO<sub>2</sub> en microalgue polyvalente. Les procédés autotrophes les plus étudiés sont constitués de divers types de bassins et de photobioréacteurs (PBR). Par ailleurs, les procédés hétérotrophes utilisent des bioréacteurs fermés alimentés d'effluents riches en hydrates de carbone. Les procédés hétérotrophes, indépendants des conditions climatiques, représentent donc un potentiel d'exploitation intéressant pour les zones nordiques. Le procédé mixotrophe consiste à cultiver des microalgues dans l'obscurité avec un apport de lumière variable au cours du temps.

Cette étude entre dans le cadre de la production de biodiesel par valorisation d'une part des huiles de friture usées provenant du restaurant de l'Université de Sherbrooke et des huiles extraites de la microalgue *Tetraselmis sp.* d'autre part.

**Mots-clés :** Microalgue, *Tetraselmis sp.*, extraction, huile de friture usée, transestérification, biodiesel.

# REMERCIEMENTS

Ce travail de maîtrise type recherche en environnement a été réalisé dans le Département de Génie Chimique et de Génie Biotechnologique, de la Faculté de Génie de l'Université de Sherbrooke.

Je voudrais tout d'abord remercier Madame la Professeure Michèle Heitz d'avoir accepté de m'accueillir au sein de son laboratoire en vue d'y accomplir mes travaux de recherche.

Je tiens à remercier très sincèrement Mesdames les Professeures Michèle Heitz et Nathalie Fauchoux d'avoir accepté de diriger ce travail de maîtrise. Elles m'ont guidé tout au long de ce travail en me réservant un niveau optimal de liberté par une gestion souple mais attentive. Je leur exprime ma profonde gratitude pour leurs conseils, leur soutien, leur encouragement et leur aide scientifique et technologique qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je remercie bien vivement Monsieur le Professeur J. Peter Jones qui a bien voulu me faire l'honneur d'être rapporteur de ce mémoire. Je lui exprime ma sincère reconnaissance.

Que Monsieur Daniel Brunel, Directeur de recherche CNRS retraité de l'Institut Charles Gerhardt (École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, France), trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance d'avoir accepté de juger ce travail. Qu'il trouve ici l'assurance de tout mon respect.

J'adresse également mes sincères remerciements au doctorant Marc Veillette pour ses aides précieuses au laboratoire.

Je remercie Valérie Larouche, Isabelle Arsenault, Serge Gagnon et Stéphane Guay, techniciennes et techniciens du département de Génie Chimique et de Génie Biotechnologique pour leurs aides et supports en ce qui a trait aux différentes techniques d'analyse et de caractérisation.

Un merci tout spécial est adressé au personnel administratif du département pour leur disponibilité et l'aide précieuse qu'elles m'ont apportés.

Enfin, je remercie tout particulièrement ma famille et mes amis pour leur support. Ils ont été une grande source d'inspiration.

# TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ .....	i
REMERCIEMENTS .....	iii
LISTE DES FIGURES .....	vii
LISTE DES TABLEAUX .....	viii
LISTE DES ACRONYMES .....	ix
CHAPITRE 1 INTRODUCTION .....	1
CHAPITRE 2 ÉTAT DES CONNAISSANCES .....	5
2.1 Le pétrole : principale source d'énergie actuelle .....	5
2.2 Les biocarburants comme alternative principale .....	7
2.2.1 Les biocarburants conventionnels .....	7
2.2.2 Les biocarburants de première génération .....	8
2.2.3 Les biocarburants de deuxième et de troisième génération .....	9
2.3 Les huiles usées de cuisson comme source de biodiesel .....	10
2.3.1 Les huiles usagées et l'environnement .....	10
2.3.2 Évaluations économiques .....	10
2.3.3 Comparaison avec les huiles usées .....	11
2.4 Les microalgues .....	13
2.4.1 Les microalgues comme source de biocarburants .....	13
2.4.2 Les microalgues pour le biodiesel .....	13
2.5 La réaction de transestérification .....	31
2.5.1 Les paramètres affectant la réaction de transestérification .....	32
2.5.2 Purification du biodiesel et des sous produits .....	36
2.5.3 La transestérification directe (in situ) .....	38
2.5.4 Les teneurs en lipides des microalgues .....	38
2.6 Les caractéristiques du biodiesel .....	39
2.6.1 La viscosité .....	39
2.6.2 Le pouvoir calorifique .....	40
2.6.3 Le point trouble et le point d'écoulement .....	43
2.6.4 L'indice de cétane .....	43
2.6.5 L'oxydation .....	44
2.6.6 Le pouvoir lubrifiant .....	44
2.6.7 Les normes .....	44
CHAPITRE 3 PROGRAMME EXPÉRIMENTAL .....	47
3.1 Matériel et méthodes .....	47
3.1.1 L'huile de friture usée (HFU) .....	47
3.1.2 L'huile de microalgue .....	48
3.2 Caractérisations physicochimiques .....	50
3.3 Composition du biodiesel .....	50
CHAPITRE 4 RÉSULTATS ET DISCUSSION .....	53
4.1 L'huile de friture usée .....	53
4.1.1 Paramètres physicochimiques des huiles de Canola (HC) et de friture usée (HFU)	53
4.1.2 Réaction de transestérification .....	54
4.1.3 Conclusion .....	60



<b>4.2</b>	<b>L'huile extraite de microalgue .....</b>	<b>61</b>
<b>4.2.1</b>	<b>Réaction de transestérification.....</b>	<b>61</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>66</b>
<b>CHAPITRE 5</b>	<b>CONCLUSION.....</b>	<b>67</b>
<b>LISTE DES RÉFÉRENCES</b>	<b>.....</b>	<b>71</b>

# LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 : Courbe de Hubbert pour le pétrole : première représentation pour la production mondiale de pétrole en fonction du temps

Figure 2.2: Courbe théorique de l'épuisement des réserves prévisibles avant le choc pétrolier 1973 (Pierre René Bauquis, Professeur à l'IFP, 2007)

Figure 2.3 : Production des microalgues et valorisation des rejets

Figure 2.4: Structure des diatomées

Figure 2.5 : Multiplication végétative par bipartition de la cellule

Figure 2.6: Microalgue bleue

Figure 2.7: Algue dorée

Figure 2.8 : Répartition des algues

Figure 2.9 : Bassin ouvert (raceway) : bassin en boucle fermée, infrastructure de Roswell, Nouveau Mexique (USA)

Figure 2.10 : Photobioréacteur tubulaire

Figure 2.11 : Photobioréacteur tubulaire associé à une centrale électrique voisine

Figure 2.12 : Système conventionnel de Soxhlet

Figure 3.1 : Lipides extraits avec de l'hexane

Figure 3.2 : Lipides extraits avec du chloroforme

Figure 4.1 : Séparation du biodiesel et du glycérol

Figure 4.2 : Pourcentage massique des composants du biodiesel (temps de réaction : 1h, température : 60°C, ratio molaire MeOH / huile : 6 :1, pourcentage massique KOH / huile : 1%).

Figure 4.3 : Évolution du rendement en biodiesel en fonction de la température (KOH : 1% massique, ratio molaire MeOH / HFU : 6 :1, 10 et 60 min)

Figure 4.4 : Évolution du rendement en biodiesel en fonction du temps de réaction (KOH : 1% massique, ratio molaire MeOH / HFU : 6 :1, 25°C)

Figure 4.5 : Évolution du rendement en biodiesel en fonction du ratio molaire MeOH / HFU (KOH : 1% massique, 60 min, 27°C)

Figure 4.6 : Évolution du rendement en biodiesel en fonction du pourcentage du catalyseur KOH (ratio molaire MeOH / HFU : 6:1, 60 min, 27°C)

Figure 4.7 : Pourcentage massique des FAMES présents dans le biodiesel (g FAMES/g biodiesel)

Figure 4.8 : Rendement en biodiesel en fonction du temps de réaction

Figure 4.9 : Rendement en biodiesel en fonction de la température

# LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 : Matières premières végétales pour la production de biodiesel

Tableau 2.2 : Comparaison des prix d'huiles végétales et d'huile de cuisson usée

Tableau 2.3 : Coût de production du biodiesel selon le type de matière première

Tableau 2.4 : Comparaison de différentes sources de biodiesel

Tableau 2.5. Contenu lipidique de diverses espèces de microalgues

Tableau 2.6 : Systèmes de production de microalgues et concentrations en biomasse et productivité en biomasse

Tableau 2.7 : Propriétés physicochimiques du biodiesel de microalgues, du petro-diesel et du biodiesel

Tableau 4.1 : Paramètres physicochimiques des huiles de canola (HC) et de friture usée (HFU) comparés à ceux obtenus par Anh et al . (2008)]

Tableau 4.2 : Propriétés physicochimiques du biodiesel issu de l'HFU, comparées à celles de la littérature et du petro-diesel.

Tableau 4.3 : Moyenne des rendements en lipides (g lipide extrait / g matière sèche) obtenus après extraction de la microalgue *Tetramelsis sp.*

## LISTE DES ACRONYMES

Acronyme	Définition
AGL	Acides Gras Libres
ASTM D6751-10	Norme Américaine
E.I.A	Energy Information Administration
EN 14214	Norme Européenne
FAME	Fatty Acid Methyl Ester (Esters Méthyliques d'acides gras)
FAO	Food and Agriculture Organization (Organisation pour l'Alimentation et l'Agriculture)
FFPI	FAO Food Price Index (Indice des prix alimentaires de la FAO)
FIT	Forum International des Transports
GES	Gaz à Effet de Serre
H.C	Huile de Canola
HFU	Huile de Friture Usée
I.A	Indice d'Acide
I.E.A	International Energy Agency
IFP	Institut Français du Pétrole
I.S	Indice de Saponification
M.P	Matières Particulaires
OCDE	Organisation de Coopération et de Développement Économique
P.C	Pouvoir Calorifique
P.E	Point Éclair
P.T	Point de Trouble

# CHAPITRE 1 INTRODUCTION

Depuis le début des années 70, plusieurs crises énergétiques majeures ont forcé la communauté scientifique à trouver des sources alternatives d'énergie.

En juillet 2008, le prix du pétrole brut a atteint 145 \$ US / baril, le prix le plus élevé jamais atteint en 30 ans (Dudley, 2011, Ervin, 2011). En juillet 2011, le prix du pétrole brut était encore relativement élevé à 108 \$ U.S le baril (Ervin, 2011). Par ailleurs, la crise économique mondiale de 2008 a encouragé le gouvernement des États-Unis à développer les biocarburants avec l'intention de les mélanger avec les carburants pétroliers sans modification du moteur ou de changements dans la chaîne de distribution (Bindraban *et al.*, 2009; La Maison-Blanche, 2010). Au Canada, le gouvernement canadien a annoncé, en juillet 2007, un investissement de 1,5 milliard \$ CAN (le programme écoÉNERGIE pour les biocarburants) sur neuf ans pour stimuler la production de biocarburants au Canada (Ressources Naturelles Canada, 2011A). Par ailleurs, en 2012, l'objectif était d'ajouter 2% (v / v) de biodiesel dans le diesel (Ressources Naturelles Canada, 2011B).

Ainsi, l'augmentation du prix du pétrole et la crise économique qu'a traversé le monde à partir de 2008 n'ont fait qu'accentuer et encourager le développement de ces biocarburants surtout que ces derniers peuvent être mélangés aux carburants traditionnels sans modification ni des moteurs ni des chaînes de distribution.

Côté écologique, le biodiesel diminue très fortement les rejets de gaz à effet de serre par rapport au petro-diesel (Naik *et al.* (2010), Hill *et al.* (2006)).

L'histoire des biocarburants a commencé il y a plus d'un siècle, lorsque Rudolph Diesel (1858-1913), inventeur du moteur diesel qui porte son nom, utilisait l'huile d'arachide comme carburant. La disponibilité et les prix bon marché des carburants fossiles ont fait disparaître les biocarburants. Cependant, durant les trois dernières décennies, les biocarburants ont connu un développement remarquable.

Ces dernières années, la plupart des biodiesels industriels sont produits à partir de l'huile (triglycérides) de matières premières végétales (colza, tournesol, soja, etc.). Pour changer leurs propriétés physico-chimiques pour les rendre similaires à celles du pétro-diesel, les triglycérides sont transestérifiés en esters alkylés d'acides gras, qui peuvent être utilisés dans un moteur classique, sans modification (Knothe, 2010). Sur le plan écologique, en plus

de la capacité des plantes oléagineuses à réduire les émissions polluantes (par leur aptitude à piéger et à utiliser du CO<sub>2</sub>), l'utilisation du biodiesel réduit les émissions nettes de polluants. Typiquement, l'ajout de 20% (v / v) de biodiesel à base de soja dans le pétro-diesel réduit les émissions de monoxyde de carbone (CO), de CO<sub>2</sub>, les matières particulaires (MP) et les hydrocarbures (HC) de 11%, 15,5%, 10% et 21%, respectivement (Sheehan *et al.*, 1998; United States Environmental Protection Agency, 2002).

Or, les matières premières sont également nécessaires pour nourrir les humains et les animaux. Une forte demande en matières premières pour produire du biodiesel pourrait donc augmenter leur prix. Par ailleurs, la culture de matières végétales conventionnelles nécessite une quantité importante d'engrais chimique, d'eau et de pesticides, qui ont un impact négatif sur l'environnement (Smith *et al.*, 2009).

Pour surmonter ces problèmes, les chercheurs étudient actuellement de nouvelles façons de produire du biodiesel, en l'occurrence à partir des huiles usées mais plus particulièrement à partir de microalgues. En effet, l'utilisation des huiles usées (huiles de friture usagées, graisses d'abattoir, huiles de poissonnerie) est très intéressante du point de vue de l'écobilan : elle n'ajoute pas de cultures supplémentaires, et évite de plus de rejeter ces huiles. Mais les sources possibles en huiles usées sont assez restreintes, d'autant que la collecte ne peut être pratiquée partout à cause de la dispersion des restaurateurs.

Au Québec, il existe certains projets utilisant ces huiles comme Rothsay Biodiesel ([www.rothsaybiodiesel.ca](http://www.rothsaybiodiesel.ca)), Biocardel Québec ([www.biocardel.ca/francais/quebec.htm](http://www.biocardel.ca/francais/quebec.htm)) et QFI Biodiesel ([www.qfibiodiesel.com](http://www.qfibiodiesel.com)). À titre d'exemple, l'entreprise Rothsay Biodiesel produit deux types de biodiesel, l'un à base de graisses animales et l'autre à base d'huiles et de graisses de friture recyclées. Quant à QFI Biodiesel, elle produit du biodiesel en recyclant les différents déchets de l'industrie alimentaire et agricole telles les huiles de friture usées et le grain avarié. Quant aux microalgues, durant leur croissance, en photoautotrophie, elles métabolisent le carbone inorganique (CO<sub>2</sub>) par photosynthèse (Chen *et al.*, 2011). Selon Cadoret *et al.*, (2008), les microalgues ont également la capacité d'absorber d'autres polluants comme les phosphates et les nitrates. Par ailleurs, les microalgues peuvent accumuler une grande quantité d'acides

---

gras et ont un rendement par hectare de culture au moins 10 fois plus élevé que toutes les plantes oléagineuses (Chisti, 2007).

Dans cette optique, l'objectif majeur du travail de ce mémoire de maîtrise consiste à optimiser les conditions expérimentales de transestérification des triglycérides afin de produire du biodiesel à partir de deux matières premières : les huiles de cuisson usées et les huiles extraites de microalgues.

Ce mémoire comportera les chapitres suivants :

Après une présentation de la mise en contexte, une étude bibliographique (chapitre II) étudiera tout d'abord l'état du marché du diesel et les conséquences qui ont amené les chercheurs à travailler sur des alternatives. Les biocarburants de différentes générations seront présentés et les biodiesels issus de microalgues et des huiles usées de cuisson seront détaillés. Cette synthèse bibliographique porte aussi sur les différents procédés de synthèse et surtout sur le procédé de transestérification où les différents facteurs pouvant influencer une telle réaction seront présentés. Une analyse critique de l'influence des différents paramètres de la réaction sera par la suite effectuée.

Dans le chapitre III sont présentées les méthodes utilisées pour l'extraction des huiles des microalgues, les procédés de transestérification ainsi que les différentes techniques de caractérisations physico-chimiques utilisées. Les résultats et discussion font l'objet du chapitre IV et la conclusion des travaux du mémoire est présentée dans le chapitre V.





## CHAPITRE 2 ÉTAT DES CONNAISSANCES

### 2.1 Le pétrole : principale source d'énergie actuelle

Les énergies fossiles sont toujours très utilisées aujourd'hui dans le monde. Or, suite à l'importante expansion de la croissance démographique et de l'économie de plusieurs pays émergents tels que la Chine et l'Inde, le pétrole a vu sa consommation augmenter de façon exponentielle entraînant une forte dépendance des pays pour ce combustible fossile. Ainsi, en 2006, la consommation mondiale de pétrole était de l'ordre de 85 millions de barils par jour (Energy Information Administration (EIA), 2009). Elle atteindra 107 millions de barils par jour en 2030 et le secteur des transports sera alors responsable de 80 % de cette augmentation (EIA, 2009). Une autre étude, menée par l'OCDE, montre que 95 % des transports mondiaux dépendent du pétrole et consomment plus de 60 % de la production (OCDE-FIT, 2008).

La disponibilité des réserves de pétrole est une importante source de préoccupation. La production mondiale a été déjà prévue selon le modèle en cloche du géophysicien Hubbert en 1956 (Hubbert, 1956) (Figure 2.1).

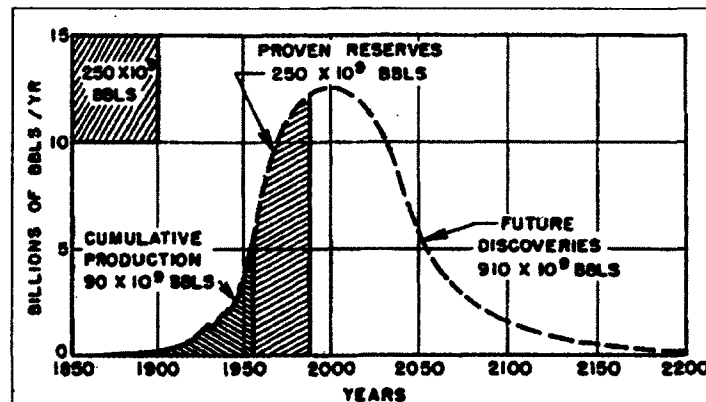


Figure 2.1 : Courbe de Hubbert pour le pétrole : première représentation pour la production mondiale de pétrole en fonction du temps

<http://www.hubbertpeak.com/hubbert/1956/1956.pdf>

Ce géophysicien américain montra que la production du pétrole et du gaz aux États-Unis passerait par un pic avant de décroître. Il fit notamment sensation en 1956 lorsqu'il exposa sa théorie à l'Americum Petroleum Institute. Il prédit que ce pic serait atteint en 1970. Malgré les doutes émis par certains experts de l'époque, il se révéla que ce pic fut atteint en 1971. Il avait entièrement raison et ses études furent analysées afin de l'étendre aux ressources mondiales. Ce ne fut pas évident car il fallut s'adapter aux chocs pétroliers qui ont fait baisser la production. Cependant, l'extrapolation de ses recherches effectuée par des géophysiciens, permet actuellement de déterminer le pic de production, qui varie selon les hypothèses de croissance et de découverte de réserves pétrolières (Bauquis, 2007). La Figure 2.2 montre la courbe de production du pétrole en fonction des scénarios prévus.

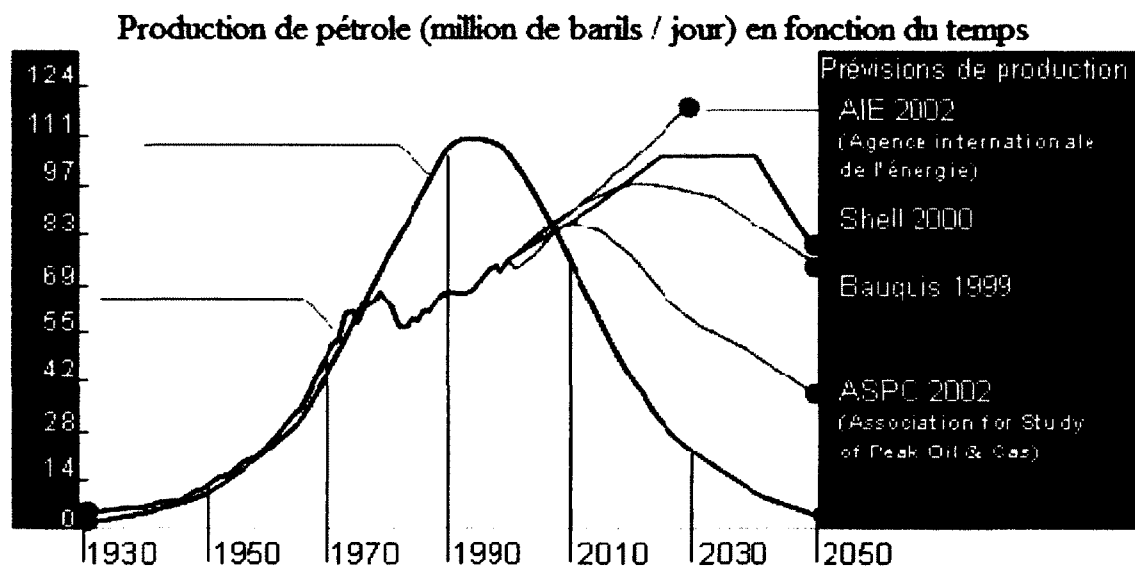


Figure 2.2: Courbe théorique de l'épuisement des réserves prévisibles avant le choc pétrolier 1973 (Pierre René Bauquis, Professeur à l'IFP, 2007)

<http://www.visiatome.fr/Local/visiatome/files/412/PR.Bauquis.au.Visiatome.le.15.mars.07.pdf>

D'après l'Agence Internationale de l'Énergie (AIE, 2002), la demande énergétique mondiale pourrait augmenter de plus de 50% d'ici à 2030 en l'absence de politiques publiques en ce domaine.

Dans l'ensemble, les prévisions s'accordent sur un début de décroissance de la production mondiale de combustibles fossiles entre 2010 et 2050 et un épuisement des réserves ultimes au cours du prochain siècle (Bauquis, 2007).

La dernière décennie a permis de constater que les énergies fossiles ne sont pas inépuisables et qu'il faut réfléchir aux alternatives dès aujourd'hui afin de répondre à la croissance énergétique mondiale. Les alternatives permettront de plus de limiter l'effet de serre, ce qui atténuera le phénomène de réchauffement climatique. L'avenir appartient à la sobriété énergétique et à une montée en puissance des énergies non émettrices de gaz à effet de serre.

Néanmoins, actuellement, les scientifiques continuent à développer des efforts considérables sur la recherche d'alternatives à cette énergie fossile. Par ailleurs, une étude menée par l'Institut Français du Pétrole (IFP, 2008) indique que les alternatives actuellement envisagées au pétrole, dont le secteur du transport en dépend à 97 %, ne permettent pas une substitution importante et rapide du pétrole.

## **2.2 Les biocarburants comme alternative principale**

### **2.2.1 Les biocarburants conventionnels**

Avec l'intention de remplacer les carburants pétroliers, de nombreuses études ont été menées sur des alternatives d'énergie non renouvelable et renouvelable. Les recherches sur les énergies non-renouvelables sont principalement basées sur le charbon et le gaz naturel. En 2009, 89% de l'énergie produite au Canada (15 ExaJoule) a été en provenance de sources non renouvelables (Statistique Canada, 2011). Par exemple, le charbon peut être converti en gaz de synthèse ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ) par gazéification (Naveed *et al.*, 2010), puis en carburant par la réaction de Fischer-Tropsch, méthanol ou gaz naturel synthétique par des procédés catalytiques (Dry, 1996; Longwell *et al.*, 1995).

Les sources d'énergie renouvelable utilisées dans le monde en 2006 ont été principalement la biomasse et les déchets (58%), l'hydroélectricité (31%) et autres (12%), dont l'énergie éolienne, géothermique et solaire (International Energy Agency, 2008). La plupart des énergies renouvelables au Canada a été produite par l'hydroélectricité (89%), tandis que la

biomasse était responsable de 6% des 81 Giga Watt d'énergie renouvelable produite en 2008 (Nyboer et Grove, 2010). Aux États-Unis, l'énergie produite à partir de biomasse devrait augmenter de 300% entre 2009 et 2030 pour atteindre 153 milliards de kWh (U.S. Energy Information Administration, 2011). La biomasse est une source d'énergie, qui peut être utilisée pour produire les biocarburants de 1<sup>ère</sup>, 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> générations.

### 2.2.2 Les biocarburants de première génération

Les biocarburants de 1<sup>ère</sup> génération correspondent à ceux obtenus à partir de cultures végétales (Antizar-Ladislao et Turrion-Gomez, 2008). Ils correspondent principalement à des combustibles à base d'éthanol obtenus à partir de la fermentation des sucres (maïs, betterave, canne à sucre, etc.), à des carburants à base d'huile (huile brute, biodiesel et diesel renouvelable produit à partir de l'hydrodéoxygénation catalytique des huiles) (Knothe, 2010, Ressources Naturelles Canada, 2011B), aux plantes oléagineuses (colza, palme, etc). Les biogaz émis par les matières premières ou par les décharges (Naik *et al.*, 2010) font également partie des biocarburants de 1<sup>ère</sup> génération.

Rappelons que l'utilisation d'huiles végétales comme carburant n'est pas un concept nouveau. En effet, l'inventeur des moteurs au biodiesel, R.C.K Diesel a démontré, lors de l'exposition universelle de Paris en 1900 (Shay, 1993), la possibilité d'utiliser les huiles végétales comme substitut de carburant dans un moteur à allumage par compression. Or, cette réussite a été mise de côté pour des raisons économiques et surtout à cause du faible prix du pétrole (Ma et Hanna, 1999). En effet, l'obstacle majeur à la commercialisation du biodiesel est son coût de production d'environ 70-90% supérieur à celui du petro-diesel lié au prix des matières premières (Canakci et Van Gerpen, 2001).

Cependant, à plusieurs niveaux (environnementaux, sociétaux), le fait que les ressources alimentaires pourraient être utilisées pour produire des biocarburants montre plusieurs limites à savoir la pollution des sols, le manque de terres agricoles (faim dans le monde) et la déforestation (Goldemberg et Guardabassi, 2009, Conseil National de Recherches, 2007). Par exemple, dans certains pays européens, comme la France, les terres arables disponibles pour la

culture de plantes oléagineuses utilisées pour la production de biocarburants de 1<sup>ère</sup> génération ne seront pas en mesure de soutenir la demande de biocarburants d'ici 2015, sauf en saturant les terres en jachère, ce qui créerait des problèmes d'appauvrissement des sols (Bordet *et al.*, 2006).

### **2.2.3 Les biocarburants de deuxième et de troisième génération**

Les biocarburants de 2<sup>ème</sup> génération sont les biocarburants celluloseux à base de matériaux obtenus à partir de cultures non alimentaires (bois, feuilles, paille, etc.). Ces biocarburants comprennent les bioalcools, le bio-huile, le 2,5-diméthylfurane (BioDMF), le biohydrogène, le diesel Fischer-Tropsch, le diesel de bois (Demirbas, 2009, Román-Leshkov *et al.*, 2007).

Les biocarburants de 3<sup>ème</sup> génération sont des biocarburants produits avec des microorganismes (levures, champignons), à base d'algues, des combustibles comme les huiles végétales, le biodiesel, le diesel renouvelable etc. (Demirbas, 2009, Nigam et Singh, 2011).

Les biocarburants de 2<sup>ème</sup> et de 3<sup>ème</sup> générations sont meilleurs que ceux de 1<sup>ère</sup> génération pour le développement durable car ils sont neutres en carbone et ils réduisent la concentration de CO<sub>2</sub> atmosphérique (Naik *et al.*, 2010). Par exemple, le biodiesel de 1<sup>ère</sup> génération (comme le soja) induit seulement une réduction nette des émissions de GES de 41% (Hill *et al.*, 2006). En comparaison, pour chaque tonne de biomasse de microalgues produites, certains auteurs estiment que 1,8 tonnes de CO<sub>2</sub> seraient consommées (180% de réduction) (Chisti, 2007).

Dans cette étude, nous nous intéresserons plus particulièrement à la valorisation des huiles usagées et celles extraites de microalgues en biodiesel.

## 2.3 Les huiles usées de cuisson comme source de biodiesel

### 2.3.1 Les huiles usagées et l'environnement

Comme toutes les activités économiques, le secteur de la restauration est un producteur de déchets et plus particulièrement des huiles alimentaires usagées, essentiellement des huiles de friture. La valorisation de ces huiles usées en biodiesel évite leur déversement dans le réseau d'assainissement et par conséquent la protection des installations de traitement des eaux et l'environnement (Cepia, [www.revue-ein.com](http://www.revue-ein.com)).

### 2.3.2 Évaluations économiques

La production de biodiesel à partir d'huiles végétales a été largement étudiée ces dernières années. De nombreux chercheurs ont rapporté la production de biodiesel à partir de différentes matières premières (Demirbas, 2002, Freedman, 1986, Chisti et Yan, 2011, Montefrio *et al.*, (2010)). Le Tableau 2.1 montre diverses matières premières végétales utilisées dans la production de biodiesel (Ejaz, 2011).

Matières premières conventionnelles		Matières premières non conventionnelles
Mahua	Soja	Lard
Tilapia du Nil	Colza	Suif
Palmier	Canola	Graisses de volailles
Graine de tabac	Babassu	Huile de poisson
Caoutchouc	Brassica	Bactéries
Son de riz	Copra	Algues
Sésame	Arachide	Champignons
Tournesol	Cyrena cardunculus	Microalgues
Orge	Coton	Latex
Noix de coco	Citrouille	
Mais	Huile de jojoba	
Huile de cuisson usée		

Tableau 2.1 : Matières premières végétales pour la production de biodiesel (Ejaz, 2011)  
(Ejaz M.S, Younis J., Production of biodiesel: a technical review. Renewable Sustainable Energy Reviews, 15, 4732-4745)

Par ailleurs, des études économiques ont été effectuées sur la production de biodiesel. Nelson *et al.*, (1994) ont évalué la faisabilité économique d'une usine produisant environ 100000 tonnes / an de biodiesel à partir de suif de bœuf transestérifié avec du méthanol en présence d'un catalyseur alcalin. Noordam et Withers, (1996) a réalisé une étude économique sur une usine de biodiesel d'une capacité d'environ 7800 tonnes / an de biodiesel utilisant de l'huile de canola comme matière première. Bender, (1999) a comparé sept usines de biodiesel en utilisant différentes graines oléagineuses (soja, canola, tournesol et colza) ou graisses animales comme matières premières. Korus *et al.*, (1993) ont étudié la transestérification de l'huile de colza, en milieu basique, avec du méthanol ou de l'éthanol à l'échelle du laboratoire. Tous ces auteurs ont conclu que le coût des matières premières joue un rôle important dans la détermination de la viabilité économique de la production de biodiesel. De même, Nelson *et al.*, (1994) ont fait remarquer que les facteurs importants qui affectent le coût du biodiesel étaient le prix des matières premières, la taille de l'installation et la valeur du glycérol comme sous-produit. Par ailleurs, Noordam et Withers, (1996) ont signalé qu'en moyenne, une augmentation de 0.01\$/kg dans le coût des semences de canola pourrait augmenter le prix du biodiesel d'environ 0.03\$/kg. Une augmentation 0.11\$/kg du prix du glycérol permettrait de réduire le prix du biodiesel de 0,01\$ / kg.

### 2.3.3 Comparaison avec les huiles usées

Dans le Tableau 2.2 ci-dessous, sont présentés les prix moyens internationaux des huiles végétales vierges et graisse jaune (huile usée) utilisées comme matières premières pour la production de biodiesel en 2007.

Matière première	Prix moyen (\$US / t)
Huile de Colza	824
Huile de Soja	771
Huile de palme brute	703
Graisse jaune	412
Huile de cuisson usée	224

Tableau 2.2 : Comparaison des prix d'huiles végétales et d'huile de cuisson usée (Demirbas, 2008)

Demirbas *et al.*, (2008) montrent que le coût des matières premières peut atteindre 80% du coût total de production de biodiesel. Cependant, le prix de l'huile de cuisson usagée (ou huiles de friture usagées) est de 2,5 à 3,0 fois moins cher que celui des huiles végétales vierges, ce qui pourrait réduire considérablement le coût total de production du biodiesel.

En effet, Kemp, (2006) illustre dans le Tableau 2.3 le coût de production du biodiesel à partir d'huile alimentaire usée par rapport à celui des huiles vierges et du diesel.

Matière première	Coût de production du biodiesel (\$/l)				Coût du diesel (\$/l)	
	Coût de matière première	Coût de transformation	Coût de distribution	Coût total	Coût de matière première	Coût total
Huile alimentaire usée	0,150	0,726	0,05	0,29	0,20	1,02
Graisse animale	0,264	0,616	0,05	0,29	0,31	0,91
Huile de Canola	0,597	1,246	0,05	0,29	0,65	1,54
Huile de Soya	0,260	1,029	0,05	0,29	0,31	1,32
Variation du prix du détail (Tx in) de 2004 à 2008						
Petro-diesel ***	Variation du prix du détail (Tx in) de 2004 à 2008				0,81	1,39
Mazout léger ***	Variation du prix du détail (Tx in) de 2004 à 2008				0,61	1,26

Tableau 2.3 : Coût de production du biodiesel selon le type de matière première (Kemp, 2006)

\* et \*\* : les coûts de production et de transformation excluent les coûts de distribution, les taxes, la marge de profit, les subventions à la production et à l'achat de B100.

\*\*\* : Guide statistique de l'énergie, 2008, Statistique Canada.

En plus des données du Tableau 2.3, toutes les études montrent que l'utilisation des huiles de cuisson (friture) usées est plus rentable que celle des huiles vierges. Le coût de production du biodiesel à partir des huiles usées est non seulement inférieur à celui obtenu à partir des huiles vierges mais également inférieur à celui du diesel.

Néanmoins, il a été noté que la cuisson des huiles végétales, source des huiles usées, peut présenter certains effets négatifs comme la formation de polymères d'acides et des glycérol. Ces effets entraînent une augmentation de la viscosité de l'huile usée (Marmesat *et al.*, (2007),



Tomasevic *et al.*, (2003), Ruiz-Mendes *et al.*, (2008)) et une augmentation des teneurs en acides gras libres (Liu, 1994, Basu *et al.*, 1996). Par ailleurs, la présence d'une forte teneur en eau dans l'huile usée entraîne une réduction du rendement en biodiesel lors de la transestérification par la réaction concurrente de saponification, (Basu *et al.*, 1996).

## **2.4 Les microalgues**

### **2.4.1 Les microalgues comme source de biocarburants**

Les microalgues peuvent produire divers biocarburants qui sont : le biométhane, produit par digestion anaérobie (Sialve *et al.*, 2009, Spolaore *et al.*, 2006), le biohydrogène produit par voie photobiologique (Fedorov *et al.*, 2005, Kapdan et Kargi, 2006), le bioéthanol par fermentation (Choi *et al.*, 2010, Dexter et Pengcheng, 2009), une huile liquide par liquéfaction thermique (Banerjee *et al.*, 2002, Miao et Wu, 2004; Sawayama *et al.*, 1995) et le biodiesel (Johnson et Wen, 2009; Koberg *et al.*, 2011, Nagle et Lemke, 1990, Xu *et al.*, 2006). Même si les biocarburants issus de microalgues sont à un stade encore précoce à l'échelle industrielle, elles restent une solution durable en tant que carburant de transport.

### **2.4.2 Les microalgues pour le biodiesel**

Certaines espèces de microalgues comme *Botryococcus braunii* ou *Schizochytrium sp.* peuvent contenir jusqu'à 80% de leur poids sec en lipides (Deng *et al.*, 2009). Les microalgues peuvent produire un rendement en lipides par hectare jusqu'à 770 fois supérieur à celui des plantes oléagineuses (colza, tournesol, etc.) et leur production à grande échelle permet d'envisager des rendements élevés en biodiesel (Chisti, 2007). Un autre avantage de l'utilisation de microalgues pour produire du biodiesel est que les microalgues peuvent doubler de 1 à 3 fois en 24 heures (Khan *et al.*, 2009). En conséquence, la biomasse de microalgues peut être récoltée plus d'une fois par an. Les microalgues peuvent potentiellement être utilisées également dans les aliments, les cosmétiques, la fertilisation et dans de nombreuses autres industries (Jacob-Lopes et Teixeira Franco, 2010).

## Les enjeux du développement durable

### Les questions environnementales

La croissance de microalgues est produite naturellement par photosynthèse en présence de lumière solaire dans divers milieux (Deng *et al.*, 2009). Le remplacement du biodiesel de 1<sup>ère</sup> génération par du biodiesel produit à partir de microalgues pourrait réduire l'empreinte carbone du procédé. En fait, la production de biodiesel à partir de microalgues ne nécessite ni semence, ni arrosage de produits chimiques «nuisibles» ou d'épandage et la récolte se fait sans l'aide de moteurs lourds alimentés par des combustibles fossiles (Deng *et al.*, 2009).

La production de microalgues peut ajouter de la valeur aux gaz émis par les centrales à charbon (ou d'autres procédés) (de Morais et Costa, 2007) car les microalgues sont capables d'absorber le CO<sub>2</sub>, le dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>) et le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>), qui sont des nutriments importants pour leur croissance (Malinska et Zabochnicka-Swiatek, 2010). Par ailleurs, des études ont montré que certaines algues peuvent être cultivées dans des eaux usées de municipalités (*Chlorella sp.*) et industrielles (*Chlamydomonas globosa*, *Chlorella minutissima* ou *Scenedesmus bijuga*) puisqu'elles utilisent des composés comme le phosphore (P) et les métaux (Al, Fe, Mg, Mn, Zn, etc) (Chinnasamy *et al.*, 2010, Wang *et al.*, 2010). La Figure 2.3 illustre l'avantage environnemental de la production des microalgues.

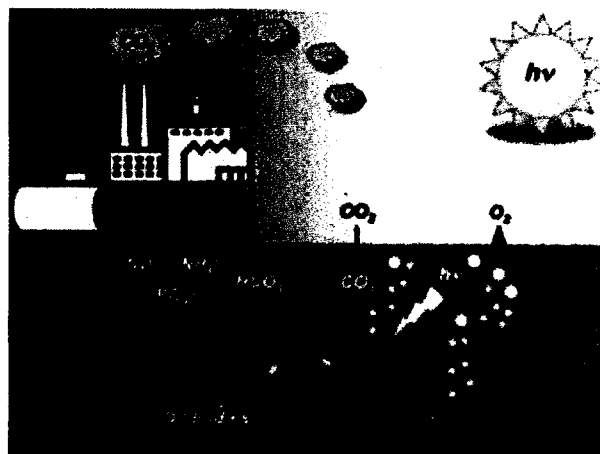


Figure 2.3 : Production des microalgues et valorisation des rejets

<http://s2.e-monsite.com/2009/12/10/81222130-61656-8-les-algues-marines-productrices-d-huile-servant-de-carburant-pdf.pdf>

La valorisation industrielle des microalgues pour capter le CO<sub>2</sub> et les oxydes d'azote est activement étudiée et expérimentée aux États-Unis et ailleurs dans le monde (Van Harmelen *et al.*, 2006).

### **Les questions économiques et sociales**

La production de biocarburants de 1<sup>ère</sup> génération est à l'origine d'une hausse substantielle des prix alimentaires mondiaux. Afin d'évaluer les variations mensuelles des différentes denrées alimentaires internationales, l'indice FAO des prix alimentaires peut être utilisé. De 2000 à 2011, l'Indice FAO des Prix Alimentaires (FFPI) et l'indice FAO des prix des céréales ont augmenté de 88 à 238 et de 87 à 245 respectivement (FAO, 2011B). À long terme, la production de biocarburants sur des terres arables pourrait contribuer à augmenter la faim dans le monde. En Amérique du Nord, les meilleures terres pourraient être utilisées pour la production de biodiesel, en raison de la superficie consacrée pour le soja, qui est l'huile la plus utilisée pour la production de biodiesel, et représente 32% du marché mondial soit 99,5 millions d'hectares récoltés (FAO, 2011A). Comme la culture de microalgues industrielles n'est pas directement en compétition avec la nourriture et la production de bois, elle peut représenter un grand potentiel de développement économique. En fait, l'utilisation de microalgues pour la production de biocarburants permettrait de réduire la déforestation et la préservation du patrimoine forestier. Par ailleurs, le développement de la valorisation des microalgues pourrait favoriser l'autonomie énergétique de tous les pays, y compris les pays en développement. Ainsi, la production industrielle de microalgues pourrait être considérée comme une solution durable d'un point de vue énergétique, environnemental et alimentaire (Ifremer, 2009).

### **Les différents types de microalgues**

Les microalgues peuvent être trouvées dans un large éventail de lieux où la lumière et l'eau sont présents, y compris, océan, lac, sols, glace, rivières, etc. (Deng *et al.*, 2009). Les microalgues démontrent une grande biodiversité (entre 200000 et plusieurs millions d'espèces) (Natrah *et al.*, 2007), et peuvent être divisées en diverses catégories selon leur pigmentation, leur structure biologique et leur métabolisme.

### Classification en fonction de la taille

Les microalgues sont des organismes de petite taille, qui peuvent être divisés en 4 catégories selon leur taille comme le microplancton (20 à 1000  $\mu\text{m}$ ), le nanoplancton (2 à 100  $\mu\text{m}$ ), l'ultraplancton (0,5 à 15  $\mu\text{m}$ ) et le picoplancton (0,2 à 2  $\mu\text{m}$ ) (Callieri et Stockner, 2002). Leur petite taille leur permet de faire une photosynthèse efficace, convertissant l'énergie lumineuse avec le  $\text{CO}_2$  dissous dans l'eau pour produire des lipides, des hydrates de carbone, des protéines, etc.

### Classification selon les groupes taxonomiques

Les microalgues peuvent être classées en 4 grands groupes taxonomiques: les diatomées (bacillariophycées), les algues vertes (chlorophycées), les cyanobactéries ou algues bleu-vert (cyanophyceae) et les algues d'or (chrysophyceae).

- *Les diatomées* sont présentes aussi bien dans les océans que dans les eaux douces ou saumâtres, dans les sols humides ou sous les feuilles humides. Elles forment des colonies généralement brunes ou jaunes. Elles présentent différentes structures géométriques (Figure 2.4). Elles sont caractérisées par leurs armures de silice leur conférant des enveloppes très résistantes. À la mort de la cellule, la sédimentation de la paroi entraîne une accumulation pour former des dépôts de diatomite ou des formations de silex qui forment les strates foncées dans les falaises (Benemann, 2008).

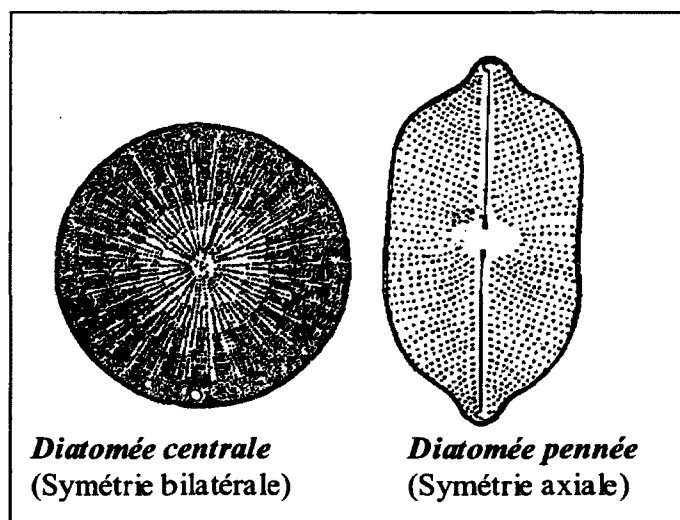


Figure 2.4: Structure des diatomées ([www.ecofog.gf/docs/licencebgs/algues.pdf](http://www.ecofog.gf/docs/licencebgs/algues.pdf))

- *Les algues vertes* désignent un ensemble d'algues dont les principaux pigments photosynthétiques sont les chlorophylles *a* et *b*. Elles regroupent des organismes variés dont les tailles peuvent aller de quelques micromètres à plus d'un mètre et dont les aspects peuvent être très divers ([http://fr.wikipedia.org/wiki/Algue\\_verte](http://fr.wikipedia.org/wiki/Algue_verte)). Elles sont très abondantes en eaux douces et peuvent se développer en mode unicellulaire ou en colonies (Figure 2.5). Toutefois, il existe certaines espèces capables de vivre sur le sol ou sur des surfaces humides exposées à la lumière. De ces algues vertes, plusieurs souches présentent un potentiel important pour la production de biodiesel (Lindblad, 2006).

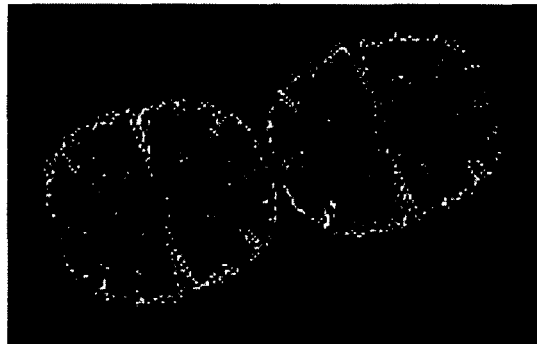


Figure 2.5 : Multiplication végétative par bipartition de la cellule

[www.ecofog.gf/docs/licencebgs/algues.pdf](http://www.ecofog.gf/docs/licencebgs/algues.pdf)

- *Les cyanobactéries* est le nom scientifique donné aux algues bleues qui flottent à la surface des étangs. Elles sont aussi appelées **cyanophycées** (*cyanophyceae*). Elles sont une sous-classe de bactéries (procaryotes). On en connaît plus de 7500 espèces, (dont au moins 200 pouvant être libres, c'est-à-dire non-symbiotiques et capables d'une vie indépendante), réparties dans plus de 150 genres (Santé Canada, <http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-sent/pubs/water-eau/cyanobacter-fra.php>).

De structure semblable à celle des bactéries, ces organismes ne sont liés à aucun autre groupe d'algues et peuvent, en outre, absorber et fixer l'azote directement à partir de l'atmosphère. Certaines espèces de cyanobactéries peuvent être également rouges,

jaunes ou brunes. Mais leur couleur caractéristique est bleue et signale souvent des eaux polluées (Figure 2.6).



Figure 2.6: Microalgue bleue (Koning, 1994).

<http://www.bio.utexas.edu/research/utex/photogallery/Images/>

- Les chrysophycées ou **algues dorées** font partie d'un grand groupe d'algues eucaryotes couramment appelées *algues dorées*, trouvées principalement en eau douce. Elles peuvent arborer plusieurs couleurs : du jaune au brun en passant par l'orange (Figure 2.7).

A l'origine, elles avaient été prises pour inclure toutes les formes exceptées les diatomées et les algues brunes multicellulaires, mais depuis elles ont été divisées en divers groupes basés sur leur pigmentation et leur structure cellulaire. Pour beaucoup de chrysophycées, les parois cellulaires sont composées de cellulose avec de grandes quantités de silice. Sous certaines circonstances, elles se reproduisent de manière sexuée, mais la forme courante de la reproduction est la division cellulaire (Oyadomary, 2005).

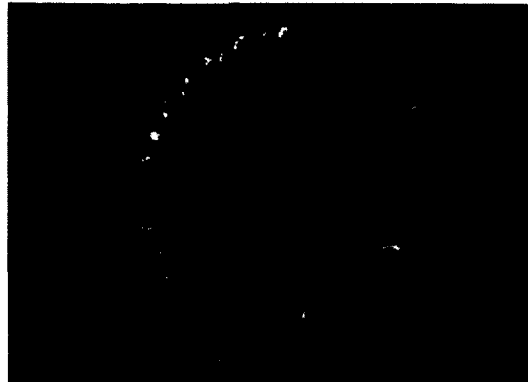


Figure 2.7: Algue dorée (Oyadomary, 2005)

<http://www.keweenawalgae.mtu.edu/>

Il existe 6 autres groupes de microalgues composés d'algues jaune-vert (*Xanthophyceae*), d'algues d'or (*Chrysophyceae*), d'algues rouges (*Rhodophycées*), d'algues brunes (*Phéophycées*), les dinoflagellés (*Dinophyceae*), les *prasinophyceae* et les *eustigmatophyceae* (Williams et Laurens 2010). Cependant, ces espèces ne sont pas intéressantes pour la production de biodiesel. En fait, le groupe taxonomique des algues vertes inclut les espèces les plus prometteuses de microalgues comme *Botryococcus sp*, *Dunaliella sp.* et *Chlorella sp.* (Garofalo, 2010) pour la production de biodiesel.

### Classification des microalgues en fonction des métabolismes

Les microalgues peuvent être cultivées selon 4 principaux types de métabolisme appelés photoautotrophe, hétérotrophe, mixotrophe et photohétérotrophe (Chen *et al.*, 2011). En métabolisme photoautotrophe, de la lumière (source d'énergie) convertit le carbone inorganique ( $\text{CO}_2$ ) et de l'eau en biomasse par la réaction de photosynthèse (Cadoret, 2008). Même si les microalgues photoautotrophes contiennent des teneurs élevées en lipides, la productivité de la biomasse dans des photobioréacteurs et dans les étangs à ciel ouvert est en général inférieure à celle des microalgues hétérotrophes, soit entre 0,117 et 1,54  $\text{kg/m}^3/\text{j}$  (Chisti, 2007).

Les microalgues hétérotrophes ont besoin de carbone organique comme source de carbone et d'énergie. Leur production est réalisée dans des bioréacteurs fermés (fermenteurs). Ce mode de production est plus prometteur que le mode photoautotrophe pour la production de biodiesel selon Xiong *et al.*, 2008 et Xu *et al.*, 2006. Par exemple, Xiong *et al.*, (2008) ont montré que la productivité de la biomasse obtenue à partir de *Chlorella sp.* a augmenté dans des conditions hétérotrophes et peut atteindre 7,4 kg/m<sup>3</sup>/j avec une teneur en lipides allant de 50 à 58% (g de lipides / g de masse sèche). Toutefois, elles ne réalisent pas l'objectif principal concernant l'atténuation des émissions de CO<sub>2</sub>.

Certaines espèces de microalgues ont également un métabolisme mixotrophe c'est-à-dire qu'elles grandissent en présence ou en absence de lumière et utilisent des sources de carbone minéral et organique. En cultivant la *Chlorella vulgaris* dans l'obscurité, Liang *et al.*, (2009) ont changé le CO<sub>2</sub> contenu dans l'air par le glucose (comme source de carbone). Ils ont observé une augmentation de la productivité maximale de la biomasse de 10 à 151 mg/L/jour. Quand ils ont utilisé la lumière et du glucose comme source de carbone, la productivité de la biomasse a atteint 254 mg/L/jour. L'utilisation de microalgues ayant un métabolisme mixotrophe est relativement rare pour la production de biodiesel (Chen *et al.*, 2011).

Le métabolisme photohétérotrophe signifie que les microalgues ont besoin de lumière comme source d'énergie et d'une source de carbone organique (Chen *et al.*, 2011). Par exemple, en utilisant du glycérol comme source de carbone et une intensité lumineuse de 35 mE/m<sup>2</sup>/s<sup>-1</sup>, Yang *et al.* (2011) ont obtenu une augmentation de la concentration de la biomasse de la *Chlorella minutissima* (UTEX2341) de 1,2 à 8,2 g/L après 15 jours de culture. Comme ces microalgues ont besoin d'une source de carbone organique peu coûteuse d'une part et sont tributaires des périodes de soleil d'autre part, les microalgues à métabolisme photohétérotrophe semblent moins intéressantes pour la production de biodiesel.

### **Les rendements en biodiesel des microalgues**

Une étude, menée par Chisti en 2007, montre que les microalgues ont un rendement de production en huile de l'ordre de 80% supérieur à celui des autres plantes (Tableau 2.4).



<b>Matière</b>	<b>Rendement en huile (L/ha)</b>	<b>Surface terrain nécessaire (Mha) <sup>(1)</sup></b>	<b>Pourcentage des superficies existantes aux États-Unis <sup>(1)</sup></b>
Maïs	172	1540	846
Soja	446	594	326
Canola	1190	223	122
Jatropha	1892	140	77
Noix de coco	2689	99	54
Huile de palme	5950	45	24
Microalgue <sup>(2)</sup>	136 900	2	1.1
Microalgue <sup>(3)</sup>	58 700	4.5	2.5

Tableau 2.4 : Comparaison de différentes sources de biodiesel (Chisti, 2007).

(1) : Regroupe 50% des besoins en carburant pour le transport aux États-Unis

(2) : 70% en huile (par masse) dans la biomasse

(3) : 30% en huile (par masse) dans la biomasse

Par rapport aux cultures oléagineuses, les microalgues sont donc très riches en lipides et apparaissent donc comme une source importante pour le biodiesel.

D'après Spolaore, (2006), les teneurs en lipides issus des microalgues peuvent dépasser 80% en masse sèche. Or, la synthèse, présentée dans le Tableau 2.5, montre que la plus grande valeur des teneurs en lipides soit 75% (g lipides / g matière sèche) est obtenue pour la microalgue *Botryococcus braunii*.

<b>Microalgue</b>	<b>Teneur maximale en lipides (% masse sèche)</b>	<b>Référence</b>
<i>Thalassiosira pseudonana</i>	21-31	Brown <i>et al.</i> , 1996
<i>Botryococcus braunii</i>	29-75	Sheehan <i>et al.</i> , 1998
<i>Cyclotella DI-35</i>	42	
<i>Hantzschia DI-160</i>	66	
<i>Isochrysis sp.</i>	7-33	
<i>Nannochloris</i>	6-63	
<i>Nannochloropsis</i>	31-68	
<i>Neochloris oleoabundans</i>	35-54	
<i>Nitzschia sp</i>	45-50	
<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	31	
<i>Scenedesmus TR-84</i>	45	
<i>Stichococcus</i>	9-59	
<i>Tetraselmis suecica</i>	15-32	
<i>Dunaliella tertiolecta</i>	71.4	Takagi <i>et al.</i> , 2006
<i>Chlorella protothecoides</i>	15-55	Xu <i>et al.</i> , 2006

Tableau 2.5. Teneur maximale en lipides de diverses espèces de microalgues (Chisti, 2007)

Spolaore (2006) explique que les conditions de forte productivité ne peuvent pas être maintenues pendant de longues durées pour les microalgues : elles conduisent le plus souvent à un arrêt de la croissance, puis, après un laps de temps, à la reconsommation des réserves lipidiques ainsi produites. Afin d'optimiser la productivité en lipides, Huntley et Redalje (2007), proposent dans un premier temps une croissance en photobioréacteurs (PBR) permettant d'atteindre des rendements élevés en lipides suivie par 2 jours de carence en étang pendant lesquels les microalgues sont limitées par l'azote.

Coste (2008) a étudié les différents facteurs influençant la répartition des algues en l'occurrence la lumière, la température, le substrat, le mouvement de l'eau et la composition de l'eau. Il montre que l'absorption des radiations lumineuses dans la mer est progressive et sélective entraînant ainsi une modification de la composition spectrale avec la profondeur, d'où la répartition des algues présentée sur la Figure 2.8.

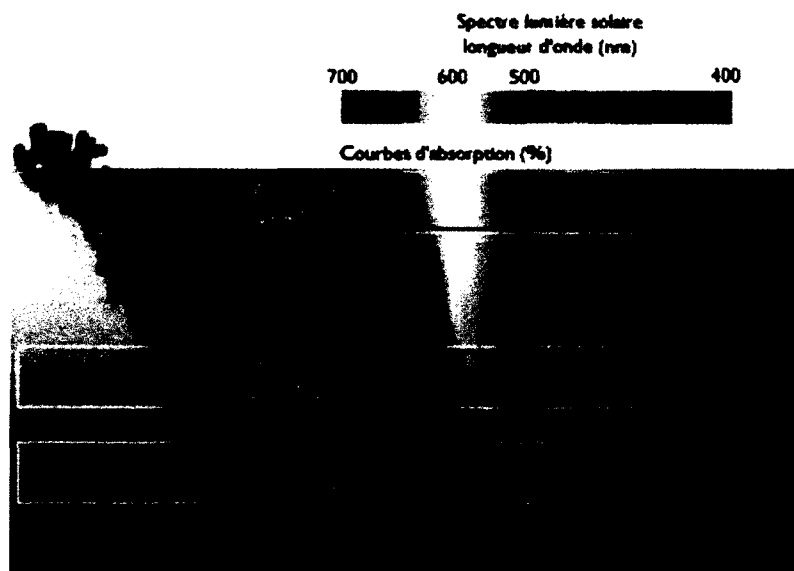


Figure 2.8 : Répartition des algues ([www.ecofog.gf/docs/licencebgs/algues.pdf](http://www.ecofog.gf/docs/licencebgs/algues.pdf))

Différentes études sur l'intensité lumineuse ont été effectuées. Il apparaît que les rendements obtenus, en matière sèche, restent plutôt dans la gamme de 5 à 60 t.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup>, et les productivités actuellement obtenues pour des systèmes commerciaux vont de 10 à 30 t.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> (Sheehan *et al.*, 1998; Pulz, 2001, Huntley et Redalje, 2007).

## Recherche de la souche prometteuse

Même si les microalgues sont un grand groupe de micro-organismes, toutes les espèces ne sont pas aptes à produire du biodiesel. Les facteurs à considérer ont été formulés par Grobbelaar, (2000) :

- « 1- la tolérance et l'absorption du CO<sub>2</sub>,
- 2- la température de tolérance,
- 3- la stabilité pour la culture dans des bioréacteurs spécifiques,
- 4- les produits secondaires,
- 5- les besoins de croissances spécifiques et concurrentes d'algues,
- 6- la vulnérabilité à l'infection et le potentiel herbivore,
- 7- la récolte et le traitement en aval,
- 8- la manipulation potentielle du génie génétique ».

La privation de nutriments peut conduire à une augmentation de la teneur en lipides, mais pas pour toutes les espèces de microalgues. Par exemple, le *Navicula* microalgues (NAVIC1) a la plus forte teneur en lipides, de 22 à 49% (g de lipides / g de matière sèche) en présence d'un déficit de silice (Si) et une teneur de 58% (g de lipides / g matière sèche) lorsque l'azote est limitée. Par contre, la limitation des nutriments (azote ou Si) a moins ou pas d'effet significatif sur la teneur en lipides des microalgues *Amphora* (AMPHO1) et *Cyclotella* (CYCLO2), respectivement (Sheehan *et al.*, 1998). D'autres études ont révélé que la privation en P (phosphore) pourrait avoir un effet positif sur la teneur en lipides (Khozin-Goldberg et Cohen, 2006, Xin *et al.*, 2010). Par exemple, en augmentant la concentration de P de 0,14 à 0,37 mg/L, Xin *et al.*, 2010 ont observé une augmentation de la concentration de microalgues de 0,14 à 0,37 g/L, tandis que la teneur en lipides est passée de 53 à 23,5% (g de lipides / g de masse sèche).

Enfin, un choc osmotique pourrait également stimuler la production de lipides. Par exemple, Takagi *et al.*, (2006) ont modifié la concentration du chlorure de sodium (NaCl) de 3,5 à 7 g / L (0,5 à 1 M) et ont constaté une augmentation de la production lipidique de 60 à 67% (g de lipides / g de poids sec). Cependant, ces traitements physico-chimiques pourraient également favoriser la synthèse de lipides polaires comme les phospholipides ou glycolipides associés

aux parois cellulaires des microalgues (Cadoret, 2008); ces lipides sont moins intéressants pour la production de biodiesel (Nagle et Lemke, 1990).

### La culture des microalgues

La production à grande échelle de microalgues est généralement réalisée avec de l'énergie solaire (métabolisme photoautotrophe) en étangs à ciel ouvert (raceway), en systèmes fermés (P.B.R) ou en fermenteurs.

Les étangs à ciel ouvert (raceway) sont généralement circulaires avec des boucles imbriquées et ont une profondeur 30 cm (Chisti, 2007) (Figure 2.9).



Figure 2.9 : Bassin ouvert (raceway) : bassin en boucle fermée, infrastructure de Roswell, Nouveau Mexique (USA)

Weissman, J. C. *et al.* «Photobioreactor design: Mixing, carbon utilization, and oxygen accumulation», *Biotechnology and Bioengineering*, 1988: 31(4):336–344.

Toutefois, les étangs peuvent avoir plusieurs inconvénients non négligeables. En effet, comme ils sont ouverts, l'évaporation et les contaminants (protozoaires, bactéries ou autres microalgues) peuvent affecter la productivité des microalgues (Blanco *et al.*, 2007).

Les P.B.R sont des systèmes de culture en continu, qui peuvent atteindre une concentration en microalgues allant jusqu'à 6,7 g/L (Bai *et al.*, 2011, Chisti, 2007; Ranjbar *et al.*, 2008) dans l'eau douce ou de mer.

Différents modèles de P.B.R (intérieur ou extérieur) ont été élaborés notamment le tubulaire, à plaques planes, à transport aérien, à colonnes à bulles et à réservoirs agités (Xu *et al.*, 2009). Les Figures 2.10 et 2.11 présentent 2 types de P.B.R.

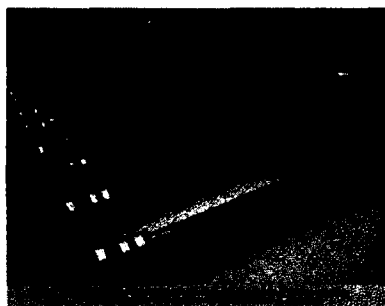
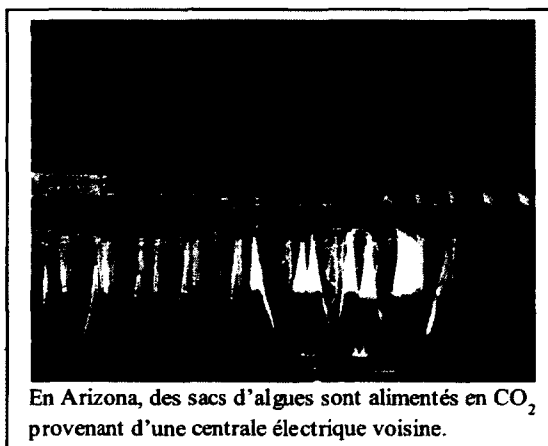


Figure 2.10 : Photobioréacteur tubulaire

[http://reflexions.ulg.ac.be/cms/c\\_20502/chlamy-livre-son-secret-de-fabrication-de-lhydrogene?portal=j\\_55&printView=true](http://reflexions.ulg.ac.be/cms/c_20502/chlamy-livre-son-secret-de-fabrication-de-lhydrogene?portal=j_55&printView=true)



En Arizona, des sacs d'algues sont alimentés en CO<sub>2</sub> provenant d'une centrale électrique voisine.

Figure 2.11 : Photobioréacteur tubulaire associé à une centrale électrique voisine

[http://reflexions.ulg.ac.be/cms/c\\_20502/chlamy-livre-son-secret-de-fabrication-de-lhydrogene?portal=j\\_55&printView=true](http://reflexions.ulg.ac.be/cms/c_20502/chlamy-livre-son-secret-de-fabrication-de-lhydrogene?portal=j_55&printView=true)

Même si le P.B.R fermé permet d'obtenir une efficacité de récolte supérieure (plus de biomasse) et de contrôler les paramètres de culture (température, pH, concentration en CO<sub>2</sub>, etc.) (Suh et Lee, 2003), ses dépenses en équipement demeurent élevées (environ 10 fois) par rapport à celles des étangs à ciel ouvert (Carvalho *et al.*, 2006). Cependant, la combinaison des étangs et des P.B.R peut être rentable, car les microalgues peuvent être cultivées dans des bassins ouverts, tout en réduisant leur contamination par des espèces indésirables (Huntley et

Redalje, 2008). Dans ce procédé de culture, la première étape de la production de microalgues est réalisée à une température de P.B.R contrôlée (par exemple un bain d'eau de mer à 16-18°C). Les microalgues sont ensuite transférées dans un étang ouvert pendant 5 jours dans une seconde étape de la culture (Huntley et Redalje, 2006, Huntley et Redalje, 2008).

Les P.B.R sont principalement utilisés pour produire des microalgues hétérotrophes utilisant une source organique de carbone comme le glucose, le fructose, le galactose, l'acétate, le glycérol et l'acide acétique (Cantin, 2010). Ces bioréacteurs peuvent permettre d'atteindre une concentration élevée en biomasse (150g/L) sans problèmes rhéologiques (Wu et Shi, 2008). Cependant, les coûts de production hétérotrophe des microalgues dans des fermenteurs restent relativement élevés (Wei *et al.*, 2009).

Le Tableau 2.6 regroupe des exemples de systèmes de production de microalgues avec leurs concentrations respectives en biomasse et en productivité.

<i>Type de réacteur</i>	<i>Concentration en biomasse (g/L)</i>	<i>Productivité en biomasse (g/L/j)</i>	<i>Références</i>
Étang ouvert (raceway)	0.1 to 0.5	-	Borotwizka <i>et al.</i> , 1998
	-	0.028-0.046	Radmann <i>et al.</i> , 2007
	0.5	-	Sazdanoff, 2006
Photobioréacteur	-	0.51-0.587	Spolaore <i>et al.</i> , 2006
Photobioréacteur à tubes horizontaux-Airlift	0.37	1.9	Molina <i>et al.</i> , 2003
Photobioréacteurs tubulaires avec étang ouvert	Photobioréacteurs: 0.377	-	Huntley. et Redalje, 2006
Étang	Étang: 0.26		
Tubes hélicoïdaux	0.4	-	Travieso <i>et al.</i> , 2001
Photobioréacteur	-	1.5	Acien <i>et al.</i> 2003
Photobioréacteur annulaire	-	0.225	Chini Zittelli <i>et al.</i> 2003
Système en cascade (système ouvert)	10	-	Borotwizka, 1998
Bioréacteur à colonnes de type vertical : Airlift	4	-	Chisti, 2007
Bioréacteur à colonnes verticales	4	-	Chisti, 2007

Tableau 2.6 : Systèmes de production de microalgues et concentrations en biomasse et productivité en biomasse

## **La récolte des microalgues**

La biomasse de microalgues pourrait être récoltée par centrifugation, floculation, sédimentation, gravité, filtration, flottation ou par des techniques d'électrophorèse (Chen *et al.*, 2011). Comme les microalgues flottent dans un étang à une concentration inférieure à 0,5 g / L, les coûts de récolte peuvent représenter 20 à 30% du coût de la production industrielle de la biomasse de microalgues (Carlsson *et al.*, 2007) soit de 2,95 à 3,80 \$ US / kg de biomasse (Chisti, 2007).

## **Les techniques d'extraction des microalgues**

Afin de produire du biodiesel à partir des lipides de microalgues, il faut d'abord les extraire. Les principales techniques d'extraction des lipides sont l'utilisation de solvants chimiques, de solvants supercritiques comme le CO<sub>2</sub> ou des méthodes physico-chimiques, biochimiques. La transestérification directe des microalgues en biodiesel est également possible.

## **Les solvants d'extraction chimique**

La méthode utilisant des solvants chimiques est de loin la plus couramment utilisée, mais elle est moins efficace lorsque les microalgues sont encore humides (Samori *et al.*, 2010). Par conséquent, pour l'extraction à l'échelle laboratoire des lipides, la lyophilisation (Lee *et al.* 2010) est la méthode la plus populaire, mais le séchage par atomisation (Koberg *et al.*, 2011), le séchage au four (Cooney *et al.*, 2009) ou l'évaporation sous vide (Umdur *et al.*, 2009) ont également été utilisés pour sécher les microalgues. Toutefois, le séchage des microalgues avant l'extraction des lipides pourrait nécessiter 2,5 fois plus d'énergie qu'un procédé sans séchage, ce qui rend le procédé utilisant un séchage préalable non rentable en énergie (Lardon, *et al.*, 2009).

À l'échelle laboratoire, même si les mélanges chloroforme-méthanol ont été largement utilisés avec des rendements d'extraction élevés jusqu'à 83% (g de lipides / g de poids sec) (Yaguchi, *et al.*, 1997), des solvants moins polaires comme l'hexane sont souvent préférés en raison de leur faible toxicité et de leur affinité pour les contaminants non lipidiques (moins polaires)

(Halim *et al.*, 2010). À titre d'exemple, l'hexane a été utilisé pour extraire 55% (g de lipides / g de matière sèche) de lipides à partir d'une microalgue hétérotrophe, *Chlorella protothecoides*, (Miao et Wu, 2006). Pour l'extraction des lipides de microalgues à l'échelle industrielle, l'extraction au Soxhlet n'est pas recommandée en raison des coûts énergétiques élevés (Halim, *et al.*, 2010).

L'extraction par soxhlet employée depuis longtemps, est une technique standard et sert de référence pour évaluer la performance d'autres méthodes d'extraction solide-liquide.

L'extraction par Soxhlet est une technique générale et bien établie, et dépasse en performance les autres techniques conventionnelles d'extraction, excepté dans le cas de l'extraction des composés thermolabiles (Luque de Castro et García-Ayuso, 1998). Un système conventionnel de Soxhlet est montré sur la Figure 2.12.

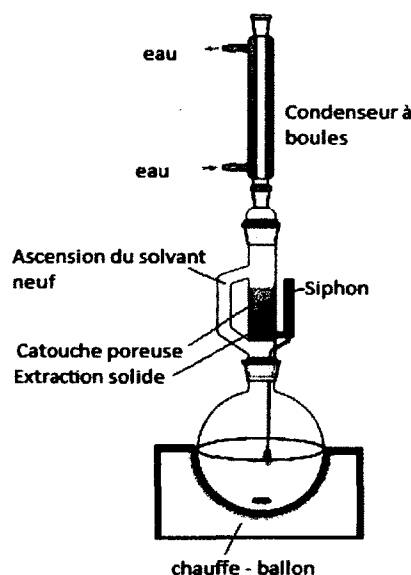


Figure 2.12 : Système conventionnel de Soxhlet ([www.en.wikipedia.org](http://www.en.wikipedia.org))

L'extraction par Soxhlet dépend fortement des caractéristiques de la matrice solide et de la dimension des particules car la diffusion interne est souvent l'étape limitante pendant l'extraction. Les avantages de l'extraction par Soxhlet incluent :

- le déplacement de l'équilibre de transfert de la matière à extraire en mettant à plusieurs reprises le solvant frais en contact avec la matrice solide,
- le maintien d'une température relativement élevée d'extraction du produit à distiller,



- aucune nécessité de filtration après l'extraction. En outre, la méthode de Soxhlet est très simple et bon marché.

Cependant, cette méthode présente des inconvénients (Penchev, 2010) :

- le temps d'extraction est long,
- une grande quantité de solvant est nécessaire,
- il est impossible d'accélérer le processus par agitation,
- la grande quantité de solvant utilisée exige une étape d'évaporation/ concentration,
- la possibilité de dégradation thermique des composés cibles ne peut pas être ignorée puisque l'extraction s'opère habituellement au point d'ébullition du solvant pendant un temps assez long,
- la grande quantité de solvant ainsi que la longue durée de l'opération ont conduit à de larges critiques de cette méthode.

D'autres solvants moins toxiques comme les alcools (éthanol, octanol) ou le 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-ene (DBU) ont été testés mais le rendement obtenu en esters méthyliques était 5 fois inférieur à celui obtenu avec l'extraction au n-hexane (Samori *et al.*, 2010), même si le rendement en lipides était 2 fois plus élevé.

### **L'extraction supercritique au dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>)**

Le CO<sub>2</sub> supercritique (Dhepe *et al.*, 2003) a l'avantage d'être non toxique, facile à récupérer et utilisable à faible température (moins de 40°C) (Andrich *et al.*, 2005). Cependant, cette technique nécessite des équipements coûteux (Perrut 2000) et une grande quantité d'énergie pour atteindre des pressions élevées (Tan et Lee, 2011). Peu d'études utilisent l'extraction supercritique au CO<sub>2</sub> pour récupérer les lipides de microalgues et les transformer ensuite en biodiesel (Halim *et al.*, 2010). Certaines études ont obtenu des teneurs en lipides de 26% (g de lipides / g de poids sec) à partir de la microalgue *Nannocloropsis sp.* (Andrich *et al.*, 2005). En utilisant l'extraction supercritique au CO<sub>2</sub> à température de 60°C et à une pression de 30 MPa pour extraire les lipides de la microalgue *Chlorococcum sp.* Halim *et al.* (2010) ont obtenu un rendement en lipides, lors de l'extraction avec du CO<sub>2</sub> supercritique, supérieur à celui obtenu avec l'extraction à l'hexane au Soxhlet (5,8 et 3,2% (g de lipides / g de matière sèche),

respectivement). Par ailleurs, en utilisant l'extraction supercritique au CO<sub>2</sub> avec des microalgues humides (80g microalgue / 10 L d'eau), Halim et al (2010) ont obtenu un rendement maximal en lipides de 7,1% (g de lipides / g de matière sèche) dans les mêmes conditions expérimentales, ce qui représente un rendement en lipides relativement faible comparé à celui d'autres espèces telles que *Botryococcus sp.* (28,6% g de lipides / g de matière sèche) (Lee *et al.*, 2010). En opposition à l'extraction par solvant chimique, l'extraction des lipides par le CO<sub>2</sub> supercritique peut être stimulée par la présence d'eau dans le mélange de microalgues.

### **L'extraction physicochimique**

Certaines techniques physico-chimiques comme les micro-ondes, l'autoclavage, le choc osmotique, l'homogénéisation, la lyophilisation, la presse française, le broyage et la sonication peuvent être utilisées pour récupérer les lipides des microalgues (Cooney, *et al.*, 2009, Lee *et al.*, 2010, Lee *et al.*, 1998). L'utilisation de micro-ondes ou de perles semble être des techniques prometteuses pour accroître le rendement en lipides. Par exemple, Lee *et al.*, (2010) ont augmenté le rendement de l'extraction des lipides des microalgues *Botryococcus sp.* en phase aqueuse de 8,8 à 28,6% (g de lipides / g de matière sèche) en changeant le procédé à ultrasons par celui à micro-ondes.

### **L'extraction biochimique**

Peu d'études ont utilisé l'extraction biochimique pour extraire les lipides de microalgues. Lors de l'utilisation d'un traitement de pré-hydrolyse avec la cellulase de la microalgue *Chlorella sp.* pendant 72 h, Fu *et al.*, (2010) ont obtenu un rendement en hydrolyse en cellulose maximum de 70% (concentration totale en sucres réducteurs), bien que le rendement des lipides ait augmenté seulement de 52 à 54% (g de lipides / g de matière sèche).

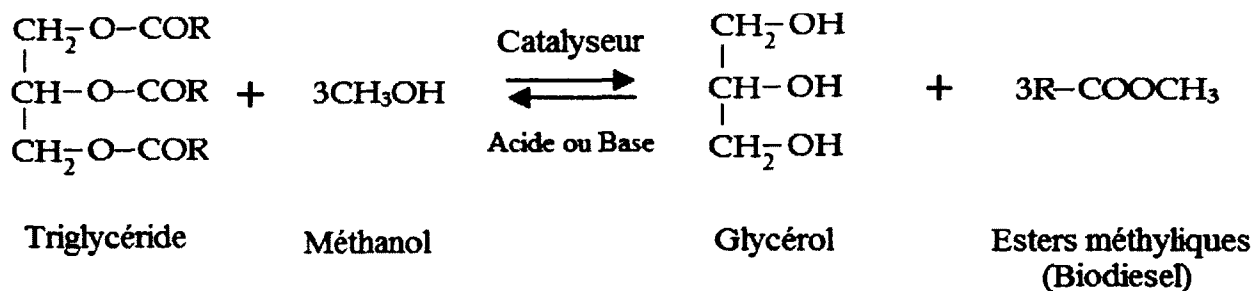
## 2.5 La réaction de transestérification

L'utilisation d'huiles végétales dans les moteurs diesel conventionnels peut engendrer certains problèmes tels que le dépôt de carbone, le colmatage des conduites de carburant, la gélification des huiles lubrifiantes et l'encrassement des têtes de piston (Ramadhas *et al.*, (2004), Lam *et al.*, (2010), Bruwer *et al.*, (1980)). Concernant les propriétés physicochimiques, les huiles végétales ont des points d'écoulement et de trouble plus élevés par rapport au petro-diesel (-6 à -9°C pour les huiles végétales contre -16°C pour le petro-diesel). Ainsi, il n'est pas conseillé de les utiliser en hiver (Soriano *et al.*, (2005), Joshi et Pegg, (2007)). Par ailleurs, l'indice de cétane d'huiles végétales est plus faible ce qui réduit le retard à l'allumage (37 à 44 pour les huiles végétales contre 50 pour le petro-diesel) (Ahmad, *et al.*, (2009)). En outre, les huiles végétales ont un indice d'iode élevé qui augmente la vitesse d'oxydation du moteur (60 à 70 g d'iode / 100g d'huile). Par conséquent, le stockage de longue durée n'est pas recommandé pour ces combustibles (Lapuerta *et al.*, 2009).

La cuisson des huiles entraîne une augmentation de la viscosité de l'huile usée (Marmesat *et al.*, (2007), Tomasevic *et al.*, (2003), Ruiz-Mendes *et al.*, (2008)) et de la teneur en acides gras libres (Liu, (1994)), Basu et Norris, (1996)). Par ailleurs, la présence de forte teneur en eau entraîne une réduction du rendement en biodiesel par la réaction concurrente de saponification (Basu et Norris, (1996)).

Pour surmonter tous ces inconvénients et afin de réduire la viscosité de l'huile végétale vierge ou usée, la transformation des lipides en esters correspondants est essentielle. La transestérification est la méthode la plus commune et conduit à des esters monoalkyliques d'huiles.

Le biodiesel est généralement produit par transestérification des lipides triglycéridiques par le méthanol ou l'éthanol en présence de catalyseurs acide ou basique. La réaction fait intervenir, pour une mole de triglycéride, trois moles de méthanol donnant ainsi une mole de glycérol et trois esters méthyliques.



### 2.5.1 Les paramètres affectant la réaction de transestérification

Dans le procédé de transestérification, un mélange de catalyseur et d'alcool est ajouté à l'huile à transformer. La réaction réduit ainsi le poids moléculaire, la viscosité et augmente la volatilité des lipides. Toutefois, différents paramètres peuvent influencer le rendement de transestérification comme le type d'alcool, le ratio alcool-huile, le type de catalyseur et sa concentration, le temps de réaction, la température de la réaction et la vitesse d'agitation.

Une transestérification des huiles avec du méthanol à l'état supercritique (sans catalyseur) a été développée, mais le coût de cette technologie rend son utilisation impossible à ce jour (Tan et Lee, 2011).

#### Effet du type de catalyseur

Les catalyseurs utilisés pour la transestérification des triglycérides sont homogènes ou hétérogènes.

Les catalyseurs homogènes basiques utilisés peuvent être non-ioniques comme la pyridine ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) (Höfle *et al.*, (1978), les amines (triéthylamine ( $\text{NEt}_3$ ), diéthylamine ( $\text{HNEt}_2$ ), monoéthanolamine ( $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) et éthylènediamine ( $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ )) (Tang *et al.*, (2008)) ou la tétraméthylguanidine ( $\text{HNC}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$ ) (Schuchardt et Lopes, (1988)), ioniques comme les hydroxydes (hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ), hydroxyde de potassium ( $\text{KOH}$ )) (Sharma, et Singh, (2008), Qian, (2008)), les alkoxydes (méthylate de sodium ( $\text{MeONa}$ ), éthylate de sodium ( $\text{EtONa}$ )) (Freedman *et al.*, (1984), Freedman *et al.*, (1986), Vicente *et al.*, (2004)) ou les carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), bicarbonates ( $\text{HCO}_3^-$ ) et phosphates ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) Arzamendi, (2008)).

En catalyse homogène acide, les catalyseurs comprennent l'acide sulfurique  $H_2SO_4$ , l'acide chlorhydrique  $HCl$  et les acides sulfoniques ( $R-SO_3H$ ) (Helwani *et al.*, 2009). Du côté industriel, pour la transestérification de l'huile végétale en biodiesel industriel, la catalyse basique homogène est couramment utilisée car la transestérification en catalyse acide homogène est d'environ 4000 fois plus lente (Chisti, 2007). Par ailleurs, les catalyseurs ( $NaOH$  ou  $KOH$ ) sont relativement moins coûteux (Helwani *et al.*, 2009).

La catalyse acide homogène est préférable pour la transestérification des lipides extraits de microalgues. En effet, Nagle et Lemke, (1990) montrent que le rendement en biodiesel obtenu est 50 fois plus élevé en utilisant  $HCl$  que  $NaOH$  (68 et 1,3% (g FAME / g de lipides) respectivement) en utilisant les mêmes conditions de réaction de transestérification (1 h,  $70^\circ C$ ). Les catalyseurs acides les plus utilisés sont le chlorure d'éthanoyle  $CH_3COCl$  (Cooney *et al.*, 2009), l'acide chlorhydrique  $HCl$  (Tran *et al.*, 2009), ou sulfurique  $H_2SO_4$  (Miao et Wu, 2006). En utilisant 4 concentrations de  $H_2SO_4$  (0,56, 1,13, 1,35 ou 2,25 mol/L) et une température de  $90^\circ C$ , Miao X. et Wu Q. (2006) ont montré que l'utilisation d'une concentration de 2,25 mol/L donne un biodiesel ayant la plus faible densité (0.863), et un rendement en biodiesel plus faible (38%, g biodiesel/g de lipides).

Différents catalyseurs acido-basiques homogènes ( $H_2SO_4-CH_3OK$ ,  $KOH-HCl$ ) ont été également utilisés pour la transestérification des lipides extraits des microalgues (Halim *et al.*, 2010, Lee *et al.*, 2010). En effet, la 1<sup>ère</sup> étape de la transestérification est effectuée à  $50^\circ C$  pendant 2 heures de réaction en présence d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  et la 2<sup>ème</sup> étape de la transestérification est effectuée à  $55^\circ C$  pendant 2 heures de réaction en présence du méthylate de potassium  $CH_3OK$ . Un rendement maximal en biodiesel de 44% (g FAME / g de lipides) est obtenu (Halim *et al.*, 2010). Le catalyseur alcalin a pour principal effet d'augmenter le rendement en FAME (Halim *et al.*, 2010).

Les catalyseurs hétérogènes utilisés pour la transestérification des triglycérides peuvent être acide, basique ou enzymatique (enzymes immobilisées) (Helwani *et al.*, 2009).

Des études de transestérification avec des catalyseurs hétérogènes ont été menées sur la microalgue *Nannochloropsis* en utilisant des catalyseurs alcalins tels que l'oxyde de strontium ( $SrO$ ) (Koberg *et al.*, 2011), l'oxyde de calcium ( $CaO$ ) ou l'oxyde de magnésium ( $MgO$ )

(Umdu *et al.*, 2009 ). Ainsi, en effectuant une transestérification directe (utilisation directe de la microalgue *Nannochloropsis* en poudre sans passer par l'étape d'extraction de lipides), Koberg M. *et al.* (2011) ont obtenu des rendements en biodiesel de 99,9% (g biodiesel / g de lipides) pour un temps de réaction de 2 min à 60°C pour un ratio SrO / microalgue de 30% (g catalyseur / g microalgue en poudre).

Peu d'études ont été effectuées avec des catalyseurs enzymatiques homogènes pour transestérifier les lipides à partir de microalgues. Généralement, l'enzyme la plus couramment utilisée est la lipase. Un rendement de 98% en biodiesel (FAME g / g de lipides) a été obtenu lors de la transestérification des lipides de la microalgue hétérotrophe *Chlorella protothecoides* en utilisant la lipase (*Candida* sp. 99-125) immobilisée sur une résine macroporeuse à une concentration de 30% (g / g de lipides, 12 000 U / g de lipides) à 38°C pendant 12h (Li *et al.*, 2007, Xiong *et al.*, 2008). Toutefois, la production enzymatique de biodiesel est souvent considérée coûteuse en raison du coût du catalyseur de 236 à 836 \$ US / tonne de biodiesel (Sotoft *et al.*, 2010).

### **Effet du ratio alcool / huile**

Le méthanol est l'alcool le plus couramment utilisé en raison de son faible prix. Toutefois, d'autres alcools comme l'éthanol ou le butanol peuvent également être appliqués (Chisti, 2007).

Lors de la transestérification de différentes huiles végétales (maïs, colza, arachide, tournesol, soja, olive et palme) en présence de catalyseur basique homogène, le ratio molaire méthanol/huile le plus utilisé est de 6:1 (Marchetti *et al.*, 2007) même si la valeur stoechiométrique est de 3:1 pour transestérifier les triglycérides (Berriosa et Skelton, 2008).

Leung et Guo, (2006) ont étudié la transestérification de l'huile de canola et de l'huile de friture usées. Un rendement maximum en biodiesel de 90.4% a été obtenu à partir de l'huile de canola (20 min, 70°C, 1% en masse de catalyseur (NaOH), ratio molaire méthanol / huile de 7 :1). Avec l'huile de friture usée, ils ont obtenu un rendement en biodiesel de 88,8% avec un ratio molaire méthanol / huile de 7:1, 1,1% en masse de NaOH, 1 heure de réaction à 60°C.

Arquiza *et al.*, (2000) ont étudié l'effet du ratio alcool / huile sur la production de biodiesel à partir d'huile de noix de coco en présence du méthanol en milieu basique (NaOH). Un rendement en biodiesel de 94% correspondait à température de réaction de 60-65°C, à 0.5% en masse de catalyseur et à un ratio molaire méthanol / huile de 6 :1. En outre, les résultats obtenus lors de la transestérification d'huiles de cuisson usagées avec de l'éthanol et du NaOH comme catalyseur montrent que le rendement maximum en biodiesel de 94,5% est obtenu avec 0,08% en masse de catalyseur à une température de réaction de 60°C pendant 20 minutes (Chhetri *et al.*, (2008)).

Avec un rapport molaire méthanol / huile de 6 :1 et 1% en masse de KOH, un rendement en biodiesel de 98.2% a été obtenu par Refaat *et al.*, (2008) lors de la transestérification d'une huile de cuisson usée à 65°C pendant 1 heure de réaction.

Tomasevic *et al.*, (2003), en transestérifiant l'huile usée à 25°C pendant 30 min avec 1% en masse d'hydroxyde de potassium (KOH) et avec un ratio molaire méthanol / huile de 6 :1 a obtenu un rendement maximum en biodiesel de 90%.

L'utilisation d'autres types de catalyseur basique tel que le méthylate de potassium ( $\text{KOCH}_3$ ) et le méthylate de sodium ( $\text{NaOCH}_3$ ) a été rapportée (Alcantara *et al.*, 2000, Jordanov *et al.*, 2007). Alcantara *et al.*, (2000) ont obtenu 95% de conversion en biodiesel avec  $\text{NaOCH}_3$  (catalyseur réutilisable). En outre, Jordanov *et al.*, (2007) ont étudié la production de biodiesel à partir d'huiles de tournesol usées avec du  $\text{NaOCH}_3$  comme catalyseur. Ils ont obtenu un rendement en biodiesel de 85,5% en utilisant 9% en masse de méthylate de sodium avec un ratio molaire de 4,5 :1 pendant 1 heure de réaction à 60°C.

Lors de la transestérification des lipides extraits de microalgues, le ratio méthanol / huile optimal est plus élevé. Par exemple, en effectuant une transestérification directe de la *Chlorella* (en poudre sans passer par l'extraction des huiles) pendant 8h à 25°C, Ehimen *et al.*, (2011) ont obtenu une diminution de la densité du biodiesel de 0,8887 à 0,8849 lorsque le ratio molaire méthanol / huile a été augmenté de 105:1 à 524:1.

### **Effet du temps de réaction**

Augmenter le temps de réaction a un effet positif sur la densité du biodiesel produit. Par exemple, en effectuant une transestérification directe des microalgues *Chlorella* à 30°C en présence de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Ehimen, E.A. *et al.*, (2011) ont montré que la densité du biodiesel a diminué de 0,914 à 0,884 lorsque le temps de réaction a augmenté de 0,25 à 12h.

### **Effet de la température de réaction**

La température semble avoir moins d'effet sur la production de biodiesel à partir de microalgues que le temps de réaction, sauf pour les températures élevées. Par exemple, Miao et Wu (2006), en utilisant H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2,25 mol/L), ont trouvé un rendement en biodiesel de 56 et 58% (g biodiesel / g de lipides) à des températures de 30 et 50°C respectivement. À 90°C, le rendement en biodiesel a chuté à 38% (g biodiesel / g de lipides).

### **Effet de la vitesse d'agitation de réaction**

L'agitation peut avoir un effet positif sur la qualité du biodiesel. Par exemple, Ehimen *et al.*, (2011) ont observé une diminution de la densité de 0,9032 (agitation à 500 rpm) à 0,8831 (sans agitation) (agitation magnétique, volume du réacteur : 1,5 L).

## **2.5.2 Purification du biodiesel et des sous produits**

Le biodiesel issu des microalgues ainsi que les sous-produits doivent être séparés pour augmenter la production de biodiesel. Les principaux processus de séparation utilisés sont l'utilisation d'eau à 50°C (Li *et al.*, 2007), des solvants organiques comme l'hexane (Halim *et al.*, 2010, Wiltshire *et al.*, 2000) et d'un mélange eau-solvant organique pour une séparation liquide-liquide (Couto *et al.*, 2010, Lewis *et al.*, 2000, Samori *et al.*, 2010). Lors de l'utilisation d'un co-solvant non polaire pour la transestérification des lipides, seule l'eau est ajoutée afin de séparer le biodiesel des sous-produits (Johnson et Wen 2009).



À notre connaissance, il n'existe aucune étude sur la purification du biodiesel à partir de microalgues. Concernant le biodiesel de 1<sup>ère</sup> génération (Leung et Guo, (2006), trois principaux moyens de purification pourraient être appliqués au biodiesel issu des microalgues: le lavage à l'eau, le lavage à sec et les membranes d'extraction. Basé sur la production de biodiesel à partir d'huile végétale (Berriosa et Skelton 2008) et sur la composition des microalgues, les principaux sous-produits pourraient être des lipides qui n'ont pas réagi, de l'eau, de l'alcool, de la chlorophylle, des métaux et du glycérol.

Parmi les sous-produits obtenus à partir de la production de biodiesel, le glycérol est le plus intéressant. La consommation de glycérol dans le monde entier reste relativement constante ces dernières années avec une consommation de 600 kt/an (Yazdani et Gonzalez, 2007). Vingt six pourcent (26%) de la consommation du glycérol est associée aux industries pharmaceutiques, cosmétiques et du savon (Bondioli, 2003). De 2004 à 2011, la production de biocarburants a créé un problème de surproduction de glycérol et le prix du glycérol brut (80% pur) a diminué de 110 à 7,5 \$ US / t (Yazdani et Gonzalez, 2007). Le glycérol peut être transformé en produits à valeur ajoutée en utilisant de nombreuses voies, y compris chimique, thermochimique ou biologique (Yazdani et Gonzalez, 2007).

Parmi les produits chimiques à valeur ajoutée, issus du procédé biodiesel, le glycérol peut être oxydé ou réduit en de nombreux composés tels que le propylène glycol, l'acide propionique, l'acide acrylique, le propanol, l'isopropanol, l'alcool allylique et l'acroléine, mais certains de ces produits sont intéressants en termes de marché ou de rentabilité (Johnson et Taconi, 2007).

Le glycérol peut également être transformé en carburant Fischer-Tropsch à des températures d'environ 225-300°C par des procédés catalytiques (Soares *et al.*, 2006) ou transformé en hydrogène (H<sub>2</sub>) par reformage catalytique (généralement en présence de nickel, de platine ou de ruthénium) ou non catalytique (Vaidya, et Rodrigues, 2009).

La conversion biologique du glycérol comprend la fermentation en alcool (éthanol, butanol, 1,3-propanediol) et en d'autres produits comme l'hydrogène, le formate, l'acide propionique ou succinique (Yazdani et Gonzalez, 2007).

La digestion anaérobie des sous-produits est une autre façon possible de faire du biodiesel à partir de microalgues si la teneur en lipides de ces microalgues ne dépasse pas 40% (g de lipides / g de poids sec) (Sialve *et al.*, 2009). Par exemple, Ehimen *et al.*, (2011) ont utilisé la digestion anaérobie de résidus de microalgues issus d'une transestérification directe avec un taux de charge de 5 kg de solides volatils (SV)/m<sup>3</sup>, une température et un ratio massique carbone-azote (C / N) variant de 25 à 40°C et de 5,4 à 24 respectivement. Pour une température de 40°C et un ratio massique C / N de 8,53, une concentration maximale en méthane (CH<sub>4</sub>) de 69% (v / v) avec un rendement spécifique en CH<sub>4</sub> de 0.308 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/kg a été obtenue.

### 2.5.3 La transestérification directe (in situ)

La transestérification directe est un processus qui associe les microalgues avec un alcool et un catalyseur sans extraction préalable. Plusieurs catalyseurs acides ont été étudiés pour la transestérification de microalgues hétérotrophes notamment HCl ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Le chlorure d'éthanoyle (CH<sub>3</sub>COCl) reste le catalyseur donnant un rendement maximum de 56% FAME (g FAME / g de poids sec) (Cooney *et al.*, 2009). Un solvant moins polaire, comme l'hexane ou le chloroforme, peut être ajouté pour augmenter le rendement de la production de biodiesel (Johnson et Wen, Z. 2009). La transestérification directe, en utilisant un catalyseur hétérogène, pourrait être plus efficace si elle était couplée à un chauffage par micro-ondes. À titre d'exemple, en utilisant des micro-ondes, la transestérification directe de *Nannochloropsis* en présence d'oxyde de strontium (SrO) comme catalyseur hétérogène, Koberg *et al.*, 2011 ont rapporté une augmentation du rendement FAME de 7 à 37% (g FAME / g de poids sec). Toutefois, la transestérification directe nécessite une biomasse sèche, ce qui augmente le coût des microalgues.

### 2.5.4 Les teneurs en lipides des microalgues

Le rendement de la réaction de transestérification dépend de la nature des lipides. Ainsi, les monoglycérides comme l'acide palmitique (C16: 0) peut donner un rendement de 93% en FAME (g FAME / g de lipides) alors que les triglycérides comme la trioléine donnent un

rendement de 88% (g FAME / g de lipides). Par ailleurs, des rendements inférieurs de 54 à 65% (g FAME / g de lipides) et de 47 à 56% (g FAME / g de lipides) ont été obtenus respectivement à partir des phospholipides et des glycolipides (Nagle et Lemke, 1990). La nature des lipides est une donnée importante pour la production de biodiesel. En effet, certaines microalgues peuvent contenir jusqu'à 93% (g lipide/g de matière sèche) de phospholipides et de glycolipides (Williams et Laurens, 2010). Par ailleurs, certaines microalgues peuvent aussi contenir d'autres types de lipides, comme les lipides insaponifiables, des caroténoïdes et autres éléments (chlorophylle) considérés comme des sous-produits (Bai *et al.*, 2011).

## 2.6 Les caractéristiques du biodiesel

Les propriétés physicochimiques du biodiesel présentant le plus grand intérêt sont le point éclair (Pe; flash point), le point de trouble (PT; cloud point), le point d'écoulement (PE; pour point), la viscosité cinématique, l'indice de cétane (IC), l'indice d'acide, la teneur en cendres sulfatées, les résidus de carbone, les teneurs en eau ainsi qu'en sédiments, le glycérol libre et le glycérol total, la température limite de filtrabilité, la corrosion à la lame de cuivre, la stabilité à l'oxydation et la masse volumique (Fernando *et al.*, 2007; Knothe *et al.*, 2005).

Le Tableau 2.7 présente les principales propriétés physicochimiques du biodiesel issu des lipides de microalgues comparées au diesel et au biodiesel de 1<sup>ère</sup> génération.

### 2.6.1 La viscosité

Comme l'indice de cétane, la viscosité augmente avec le nombre de carbone et diminue avec le degré d'insaturation (Knothe, 2005b). Une plus grande viscosité cinématique créerait des problèmes comme des dépôts dans le moteur, (Knothe, 2005a). La transestérification favorise donc une diminution de la viscosité de l'huile à des valeurs généralement comprises entre 4 à 6 mm<sup>2</sup>/s (National Renewable Energy Laboratory, 2009).

### 2.6.2 Le pouvoir calorifique

Le pouvoir calorifique indique si un biodiesel est adapté à brûler dans un moteur diesel. Le pouvoir calorifique augmente avec la longueur de la chaîne carbonée (Knothe, 2005a). En utilisant des lipides extraits de microalgues hétérotrophes, en présence de  $H_2SO_4$  dans le méthanol, Miao et Wu, (2006) ont obtenu un biodiesel avec un pouvoir calorifique de 41 MJ/kg, valeur se trouvant dans la gamme du carburant diesel (40-45 MJ/kg).



Propriété du carburant	Biodiesel issu de microalgues	Références	Diesel	Références	Biodiesel	Références
Pouvoir calorifique (MJ/kg)	41	Miao et Wu, 2006	40 à 45	National Renewable Energy Laboratory, 2009	40 à 42	Demirbas, 2008, Srivastava et Prasad, 2000
Indice de cétane	39-54	Stansell <i>et al.</i> , 2011	40 à 55	Lapuerta <i>et al.</i> , 2008	45 à 70	Bozbas, 2008; Srivastava et Prasad, 2000
Viscosité cinématique (mm <sup>2</sup> /s)	3.87-5.2	Johnson et Wen, 2009, Miao et Wu, 2006	1.9 à 3.8	Bozbas, 2008	2.8 à 5.7	Demirbas, 2008, Srivastava et Prasad, 2000
Densité (15.5°C)	0.864	Miao et Wu, 2006	0.81 à 0.86	Lapuerta <i>et al.</i> , 2008	0.86 à 0.89	Alptekin et Canakci, 2008; Srivastava et Prasad, 2000
Soufre (% masse)	0.0069	Johnson et Wen, 2009	0.01 à 0.04	Bozbas, 2008	0.0000 à 0.0024	Bozbas, 2008
Point éclair (°C)	115-204	Johnson et Wen, 2009; Miao et Wu, 2006	60 à 80	National Renewable Energy Laboratory, 2009	96 à 190	Srivastava et Prasad, 2000
Point de trouble (°C)	Non rapportés		-20 à 0	Lapuerta <i>et al.</i> , 2008	-3 à 15	National Renewable Energy Laboratory, 2009; Srivastava et Prasad, 2000
Point d'écoulement (°C)			-35 à -15	National Renewable Energy Laboratory, 2009	-5 à 10	Tyson, 2001
Stabilité à l'oxydation (h)					3 max	ASTM Standard D6751-10, 2010
Lubrilité (25°C)			0.509 à 0.238	Knothe, 2005b	0.114	Knothe, 2005b

Tableau 2.7 : Propriétés physicochimiques du biodiesel de microalgues, du petro-diesel et du biodiesel

### 2.6.3 Le point trouble et le point d'écoulement

Les propriétés d'écoulement à froid sont des paramètres importants lors de la production de biodiesel pour les pays nordiques comme le Canada et pourraient être évaluées par le point trouble et le point d'écoulement. La diminution de la température pourrait conduire à la formation de cristaux visibles ( $d \geq 0,5 \mu\text{m}$ ) dans le biodiesel à une limite de température appelée point trouble (Knothe, 2005). La température du point trouble diminue avec la fraction molaire de composés non saturés et augmente légèrement avec la longueur de la chaîne carbonée (Imahara *et al.*, 2006). Le point d'écoulement est défini comme la température à laquelle le biodiesel ne coule plus. Habituellement, les points de trouble et d'écoulement augmentent en fonction du rapport volumique de biodiesel dans le carburant pétro-diesel (National Renewable Energy Laboratory, 2009). Un niveau élevé de composés polyinsaturés dans le biodiesel de microalgues pourrait être un avantage en termes de propriétés à froid pour un mélange de biodiesel microalgues / pétrodiesel dans des climats froids.

### 2.6.4 L'indice de cétane

L'indice de cétane est un indicateur de qualité de l'allumage d'un carburant qui augmente avec le nombre de carbone et diminue avec le nombre de liaisons de carbone insaturées (Hart Energy Consulting, 2007). Par conséquent, un biodiesel avec une insaturation élevée comme le biodiesel issu des microalgues aurait un indice de cétane plus faible que celui du biodiesel saturé. Selon nos connaissances, aucune mesure de l'indice de cétane du biodiesel des microalgues n'a été effectuée. Cependant, certaines études ont estimé l'indice de cétane de nombreuses espèces de microalgues en fonction de leur teneur en FAME et ont trouvé des valeurs variant de 39 à 54 (Stansell *et al.*, 2011), tandis que l'indice de cétane du carburant pétro-diesel se situe entre 47 et 51 (norme ASTM D6751-10, 2010; Knothe, 2006).

### 2.6.5 L'oxydation

L'oxydation du biodiesel pourrait se produire lorsque les FAME sont en contact avec l'oxygène et sont transformés en hydrogénoperoxydes, aldéhydes, acides et autres composés oxygénés, ce qui pourrait former des dépôts dans le moteur (Knothe, 2005). L'oxydation du biodiesel augmente en fonction du degré d'insaturation (Hart Energy Consulting, 2007). La stabilité à l'oxydation des lipides de microalgues est un réel problème (Stansell *et al.*, 2011) qui peut être surmonté par l'ajout d'antioxydants si le mélange de biodiesel est stocké plus de quelques mois (National Renewable Energy Laboratory, 2009).

### 2.6.6 Le pouvoir lubrifiant

La définition de la lubricité pour un carburant est «la capacité à réduire la friction entre les surfaces solides en mouvement relatif» (Chevron Corporation, 2007, Shumacher, 2005). La lubricité du diesel est influencée par sa viscosité, son acidité, sa teneur en eau et les composés soufrés (Seregin *et al.*, 1975). Même avec des additifs, le frottement mesuré (pas d'unité déclarée) du biodiesel (0,114 et 0,117) est inférieur à celui du diesel (0,238 et 0,210) pour les températures de 25 et 60°C (Knothe, 2005b). Par conséquent, un avantage de l'ajout de biodiesel ayant une faible teneur en soufre dans du pétro-diesel conventionnel est d'améliorer sa lubrification (Munoz *et al.*, 2011).

### 2.6.7 Les normes

Les normes européenne (EN 14214) et américaine (ASTM D6751-10) diffèrent sur certains niveaux pour le biodiesel. Par exemple, la norme EN 14214 stipule que, la teneur en esters polyinsaturés ( $\geq 4$  liaisons) et la teneur en esters linoléiques doivent être inférieures à 1% (mol / mol) et à 12% (mol / mol) respectivement (Knothe, 2010). Ces restrictions sont importantes pour la production de biodiesel par les microalgues puisque la composition d'esters est souvent riche en composés polyinsaturés et est donc supérieure à ces niveaux (Johnson et Wen, 2009, Koberg *et al.*, 2011). Certains autres paramètres de la norme EN14214 ne sont pas présents



dans la norme ASTM D6751-10 comme la teneur en esters, la densité, l'indice d'iode et la contamination de l'acide gras.

La norme EN14214 est plus restrictive pour le biodiesel de microalgues, en l'occurrence pour l'indice de cétane qui doit être plus élevé (51 versus 47), la viscosité maximale plus faible (5 versus 6 mm<sup>2</sup> / s) et la stabilité oxydative plus élevée (6 versus 3 h). Par conséquent, la norme ASTM D6751 semble être plus adaptée à du biodiesel produit à partir de microalgues.

Malgré le fait que de nombreuses études aient été effectuées sur le biodiesel produit à partir de microalgues, peu d'entre elles s'assurent que celui-ci réponde aux normes officielles (Johnson et Wen, 2009, Mia et Wu, 2006). En produisant du biodiesel à partir de *Schizochytrium limacinum*, Johnson et Wen, (2009) ont rapporté un biodiesel qui ne satisfait pas les «grades» S15 de la norme ASTM, en l'occurrence les teneurs en sédiments qui sont de 0,1% (v / v) (maximum 0,05% (v / v)), en soufre de 69 ppm (maximum 15 ppm). Cependant, ce biodiesel répond à la norme ASTM en terme d'indice d'acide (0,11 mg de KOH/g, maximum 0,5 mg KOH/g), de la glycérine libre (0,003% m/m, maximum 0,020% m/m), de la glycérine totale (0,097% m/m, maximum 0,240 % m/m), de la viscosité cinématique (40°C) (3,87 mm<sup>2</sup>/s (entre 1,9 à 6,0 mm<sup>2</sup>/s)) et le point éclair (93°C, maximum 204°C). Dans une étude menée par Mia et Wu, 2006, le biodiesel obtenu répond à la catégorie S15 de la norme ASTM pour le point éclair (115°C), la viscosité (5,2 mm<sup>2</sup>/s, 40°C) et l'indice d'acide (0,374 mg de KOH/g). Cependant, en se basant sur notre connaissance actuelle de la littérature, la teneur en méthanol (EN 14110), les cendres sulfatées (D874), le point de trouble (D2500), la teneur en phosphore (D4951), la température de distillation (D1160), le sodium et le potassium (EN 14538), la stabilité oxydative (EN 15751) n'ont pas été mesurés pour le biodiesel issu de microalgues.



## CHAPITRE 3 PROGRAMME EXPÉRIMENTAL

### 3.1 Matériel et méthodes

#### 3.1.1 L'huile de friture usée (HFU)

##### **Matières premières**

L'HFU a été fournie par le restaurant de l'Université de Sherbrooke (Québec, Canada). Le MeOH (grade ACS) provient de Fischer Scientific Inc (Whitby, Ontario) alors que le KOH et le sulfate de sodium anhydre ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) sont issus d'Anachemia (Lachine, Québec). Quant à l'huile HC utilisée pour l'étude de faisabilité, elle est de type commercial (magasin, Québec, Canada).

##### **Transestérifications des huiles commerciale et usée**

Afin d'éliminer les impuretés et les solides contenus dans l'HFU, celle-ci a été, dans un premier temps, centrifugée pendant 30 min à 20°C et à 40 rpm (Beckman Coulter, USA). Le surnageant a été par la suite filtré sous vide puis placé dans une étuve à 105°C pendant toute une nuit afin d'éliminer d'éventuelles traces d'eau.

Dans un ballon tricol de 100 mL, auquel est adapté un réfrigérant, un thermomètre et une ampoule à brome, 12,5g d'huile (HC ou HUF) sont chauffés à la température désirée sous agitation magnétique. La température étant stabilisée, une solution de méthylate de potassium  $\text{CH}_3\text{OK}$  (2,83g MeOH + 0,125g KOH) préalablement préparée est ajoutée à l'huile sous agitation. Ces conditions opératoires correspondent à un rapport molaire MeOH / huile de 6 :1 et à un pourcentage massique KOH / huile de 1%.

## Récupération du biodiesel

En fin de réaction, le produit de la réaction de transestérification est transféré dans une ampoule à décanter afin de séparer le glycérol du biodiesel. Par la suite, le glycérol, de couleur marron foncé, est récupéré dans un flacon puis stocké alors que le biodiesel est lavé avec 20 mL d'eau déminéralisée afin de neutraliser le catalyseur (pH neutre) et d'éliminer le MeOH en excès. Suite à la séparation des phases organique (biodiesel) et aqueuse pendant 20 heures, le biodiesel est récupéré et séché avec du  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Après filtration, le MeOH est évaporé sous vide à 65°C.

### 3.1.2 L'huile de microalgue

#### Matières premières

L'hexane (grade ACS), le chloroforme (ACS), le MeOH (ACS) proviennent de chez Fischer Scientific Inc. (Whitby, On., Canada) tandis que  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et le sulfate de sodium anhydre ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) proviennent d'Anachemia (Lachine, Qc, Canada). La microalgue *Tetraselmis sp.* a été fournie par la compagnie Aquamerik Inc. (Saint-Nicolas, Qc, Canada). La fiche signalétique de la compagnie indique que la taille des cellules est de 10 à 12 micromètres et que la biomasse contient 18% massique de matière sèche (Aquamerik Inc).

#### Extraction des huiles de la microalgue *Tetraselmis sp.*

La microalgue, en suspension dans l'eau a été congelée à -14°C avant d'être lyophilisée pendant 24h à -50°C dans un lyophilisateur (Vir Tis, modèle 24D824, USA). Les lipides de la microalgue sèche ont été extraits au soxhlet en 2 étapes (hexane suivi du chloroforme).

Douze grammes de microalgues placées dans une cartouche de soxhlet sont traités avec 140 mL d'hexane contenu dans un ballon de 250 mL porté à reflux (69°C) à l'aide d'un manchon chauffant (Figure 3.1). Il est à noter que la couleur de la solution jaune-orange (Figure 2) est due à la présence de lipides tels les caroténoïdes insaponifiables et autres éléments comme la chlorophylle (Bai, M et al. 2011).

Quand la solution extraite devient jaune pâle, l'hexane est remplacé par du chloroforme (140 mL) porté également à reflux (62°C). Le produit extrait a une couleur vert foncé (Figure 3.2).

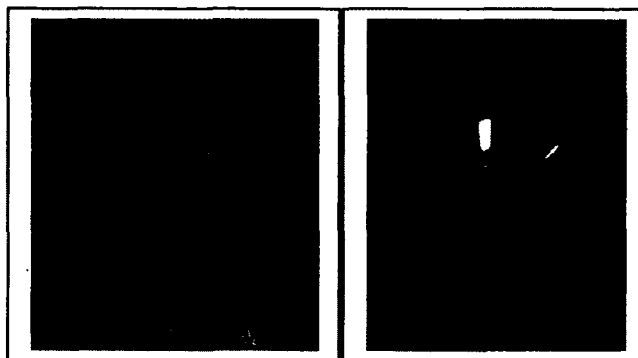


Figure 3.1 : Lipides extraits avec de l'hexane

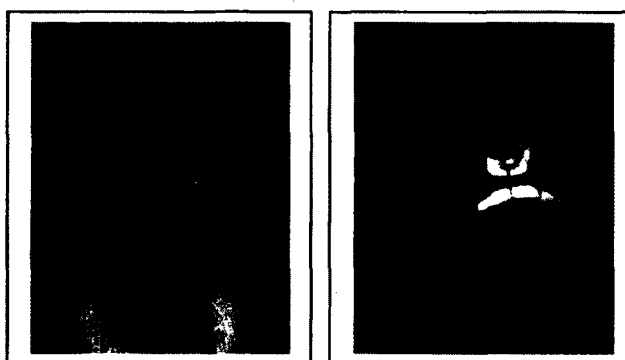


Figure 3.2 : Lipides extraits avec du chloroforme

### **Transestérification des huiles extraites**

Les huiles extraites sont transestérifiées avec du MeOH en milieu acide (solution de 4%  $H_2SO_4$ / MeOH (v/v)). Une masse comprise entre 0.200 et 0.300g de lipides extraits de microalgues est placée dans un ballon de 15 mL. Puis 4 mL de la solution  $H_2SO_4$ / MeOH et 1 mL d'hexane sont ajoutés. Sous agitation magnétique, le mélange est chauffé à différentes températures (24, 40 et 68°C) et à différents temps de réaction (10, 30, 60 et 180 min).

### **Récupération du biodiesel produit**

En fin de réaction, la solution est transférée dans une ampoule à décanter contenant 20 mL d'hexane. Après agitation et séparation du glycérol et du biodiesel, ce dernier est transféré dans une ampoule à décanter et lavé avec 20 mL d'eau déminéralisée afin de neutraliser l'acide et d'éliminer le méthanol en excès. La séparation des phases organique (biodiesel) et aqueuse se fait à température ambiante pendant une nuit. Le biodiesel produit est ensuite récupéré, séché avec du  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et le méthanol est évaporé à l'aide d'un rotavapor sous vide à 65°C.

### **3.2 Caractérisations physicochimiques**

Les densités des huiles HC, HFU et du biodiesel ont été mesurées à température ambiante (22°C) à l'aide d'un densimètre portable DMA 3000 (Anton Paar GmbH, Graz, Autriche). Les viscosités des huiles et du biodiesel ont été mesurées à 40°C à l'aide d'un viscosimètre Brookfield DV-III Ultra (Brookfield Engineering Laboratories, Inc., Middleboro, Massachusetts, USA). Les chaleurs de combustion ont été déterminées à l'aide d'un calorimétrique (Parr instrument Company, Moline, Illinois, USA). Les indices d'acide, de saponification, le point éclair et le point de trouble des huiles HC et HFU et du biodiesel ont été déterminés par la compagnie Okotek (Thetford Mines, Québec).

### **3.3 Composition du biodiesel**

La composition des esters méthyliques d'acides gras (FAMES : Fatty methyl esters) du biodiesel a été analysée à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse Varian-3800 équipé d'un spectromètre de masse (Varian Inc, Canada). 1  $\mu\text{L}$  de solution de biodiesel dans l'hexane est injecté dans la colonne capillaire DB-225 cyanopropylphenyl-dimethylpolysiloxane ( $L = 30\text{m}$  x  $\text{D.I} = 0,25\text{mm}$ , l'épaisseur du film étant de  $0,25\text{ }\mu\text{m}$ ). Un échantillon commercial contenant 37 FAMES (Supelco, 18919-1AMP, USA) a été utilisé pour identifier les différents FAMES présents dans le biodiesel. L'heptadécanoate de méthyle (Sigma Aldrich, Milwaukee, USA) a été utilisé comme étalon interne.

L'analyse chromatographique du biodiesel a été réalisée avec une procédure similaire à celle utilisée par Lisa *et al.* (2007). En imposant une température constante de l'injecteur à 240°C et un débit d'hélium (gaz vecteur) à 2,2 mL/min, le four était porté à une température de 70°C pendant 1 min, puis chauffait de 70 à 180°C à raison de 20°C/min, de 180 à 220°C à raison de 3°C/min et la température était ensuite maintenue à 220°C pendant 15 min.





## CHAPITRE 4 RÉSULTATS ET DISCUSSION

### 4.1 L'huile de friture usée

#### 4.1.1 Paramètres physicochimiques des huiles de Canola (HC) et de friture usée (HFU)

Dans le Tableau 4.1, les valeurs des viscosités, des pouvoirs calorifiques, des indices d'acide et de saponification, du point éclair et du point de trouble des huiles HC et HFU utilisées dans cette étude sont présentées.

	Densité à 22°C	Viscosité à 40°C (cP)	Pouvoir calorifique (MJ/kg)	Indice d'acide (mg KOH/g)	Indice de saponification (mg KOH/g)	Point éclair (°C)	Point de trouble (°C)
HC	0,908	27,5	41,50	0,07	195	257	-14
HFU	0,916	31,5	39,85	2,20	196	247	-12
HFU*	0,920	30,06	ND	2,36	268,22	269	ND

Tableau 4.1 : Paramètres physicochimiques des huiles de canola (HC) et de friture usée (HFU) comparés à ceux obtenus par Anh *et al.* (2008)]

HFU\* : huile de friture usée utilisée par Anh *et al.* (2008)

L'HFU montre une densité et une viscosité légèrement supérieures à celles de l'HC commerciale et a un pouvoir calorifique légèrement inférieur (de 4%). Les autres paramètres (pouvoir calorifique, indices d'acide et de saponification, point éclair et point de trouble) sont identiques pour les 2 huiles.

Les valeurs des paramètres physicochimiques obtenues avec l'HFU sont comparables à celles rapportées par Anh *et al.* (2008) lors de la transestérification de l'HFU (1% massique KOH, ratio molaire méthanol / HFU de 8 :1, température de réaction de 30°C et temps de réaction 60 min).

### 4.1.2 Réaction de transestérification

#### Rendement en biodiesel et paramètres physicochimiques

Afin de déterminer la composition du biodiesel, une étude de faisabilité et comparative des réactions de transestérification de l'HC et de l'HFU a été effectuée sous les conditions opératoires suivantes : temps de réaction : 1 h, température : 60°C, ratio molaire MeOH / huile : 6 :1, pourcentage massique KOH / huile : 1%. La Figure 4.1 montre la séparation du biodiesel (phase supérieure) du glycérol (phase inférieure).



Figure 4.1 : Séparation du biodiesel et du glycérol

Les propriétés physicochimiques du biodiesel issu de l'HFU, comparées à celles de la littérature et du petro-diesel, sont présentées dans le Tableau 4.2.

	Densité à 22°C	Viscosité à 40°C (cP)	Pouvoir calorifique (MJ/kg)	Indice d'acide (mg KOH/g)	Indice de saponification (mg KOH/g)	Point éclair (°C)	Point de trouble (°C)
HFU	0,916	31,5	39,85	2,2	196	247	-12
<b>Biodiesel HFU</b>	<b>0,881</b>	<b>4,9</b>	<b>40,8</b>	<b>0,4</b>	<b>195</b>	<b>147</b>	<b>-13</b>
Biodiesel HFU, Ayhan (2008)	0,878 – 0,887	4 – 5,18	39,26- 39,48	0,15	ND	148	ND
Petro-diesel, Goering <i>et al.</i> (1982)	0,855	3,06	43,8	ND	ND	76	-16
Petro-diesel, Anh <i>et al.</i> (2008)	0,830	3,53	ND	0,11	ND	69	0

Tableau 4.2 : Propriétés physicochimiques du biodiesel issu de l'HFU, comparées à celles de la littérature et du petro-diesel.

Le biodiesel a une densité, viscosité, indice d'acide et point éclair inférieurs à ceux de l'HFU. Ces propriétés physicochimiques inférieures du biodiesel par rapport à celles de l'HFU correspondent à celles des esters méthyliques par élimination du glycérol. Cependant, la densité et le point éclair du biodiesel issu de l'HFU sont plus élevés que ceux du petro-diesel (Goering et al. (1982), Anh N. et al (2008)). Ces résultats montrent que la combustion du petro-diesel, notamment au démarrage, se fait plus facilement que celle du biodiesel.

### Composition du biodiesel

L'octate de méthyle (C18:1) est le principal ester méthylique (Fame) des biodiesels obtenus lors de la transestérification de l'HC (C18:1 Trans : 62% g Fame / g biodiesel et C18:1 Cis : 3% g fame / g biodiesel) et de l'HFU (C18:1 Trans : 63% g Fame / g biodiesel et C18:1 Cis : 3% g fame / g biodiesel) (Figure 4.2).

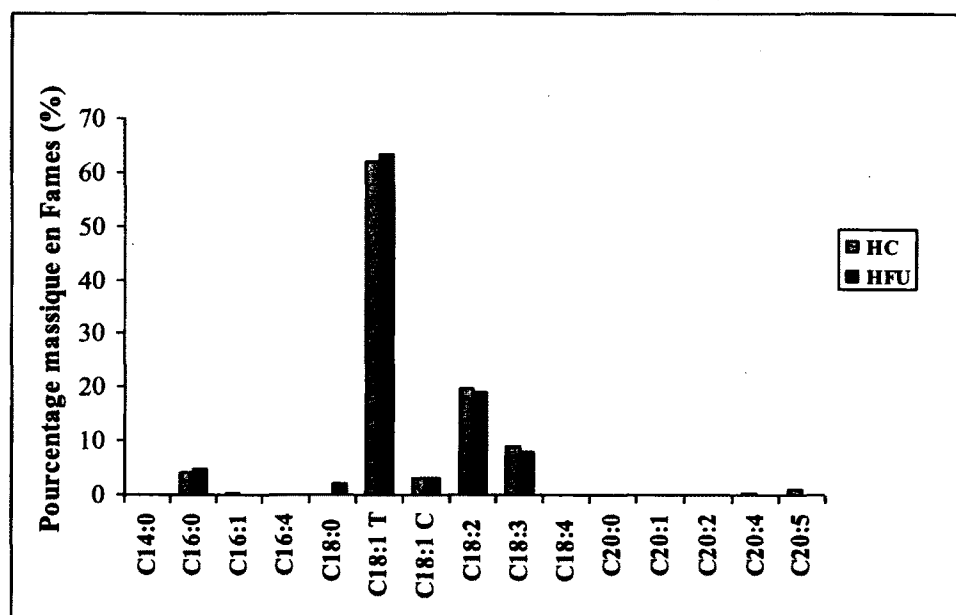


Figure 4.2 : Pourcentage massique des composants du biodiesel (temps de réaction : 1 h, température : 60°C, ratio molaire MeOH / huile : 6 :1, pourcentage massique KOH / huile : 1%).

Des résultats similaires ont été obtenus par différents auteurs (Veillette. M et al (2011), Moser B. R. (2008), Ramos M. J et al. (2009)). Par exemple, lors de la transestérification de l'HC (0.5% en masse de NaOH, ratio molaire MeOH / huile: 6 :1, température de 60°C et temps de

réaction de 90 min), Moser, (2008) a démontré que l'oléate (C18:1) est également le principal ester méthylique (64% Fame / g biodiesel).

### Influence de la température sur le rendement en biodiesel

#### Temps de réaction de 60 min et de 10 min

La réaction de transestérification de l'HFU a été réalisée en utilisant 1% massique de KOH et un ratio molaire MeOH / HFU : 6 :1. Des températures de 27, 40, 50, 55, 60 et 80°C ont été utilisées pour un temps de réaction de 60 min. La Figure 4.3 montre l'évolution du rendement en biodiesel en fonction de la température.

Des réactions de transestérification de l'HFU ont été effectuées à 24, 40, 60 et à 80°C pour un temps de réaction de 10 min avec 1% massique de KOH et un ratio molaire MeOH / HFU : 6 :1. La Figure 4.3 montre l'évolution du rendement en biodiesel en fonction de la température.

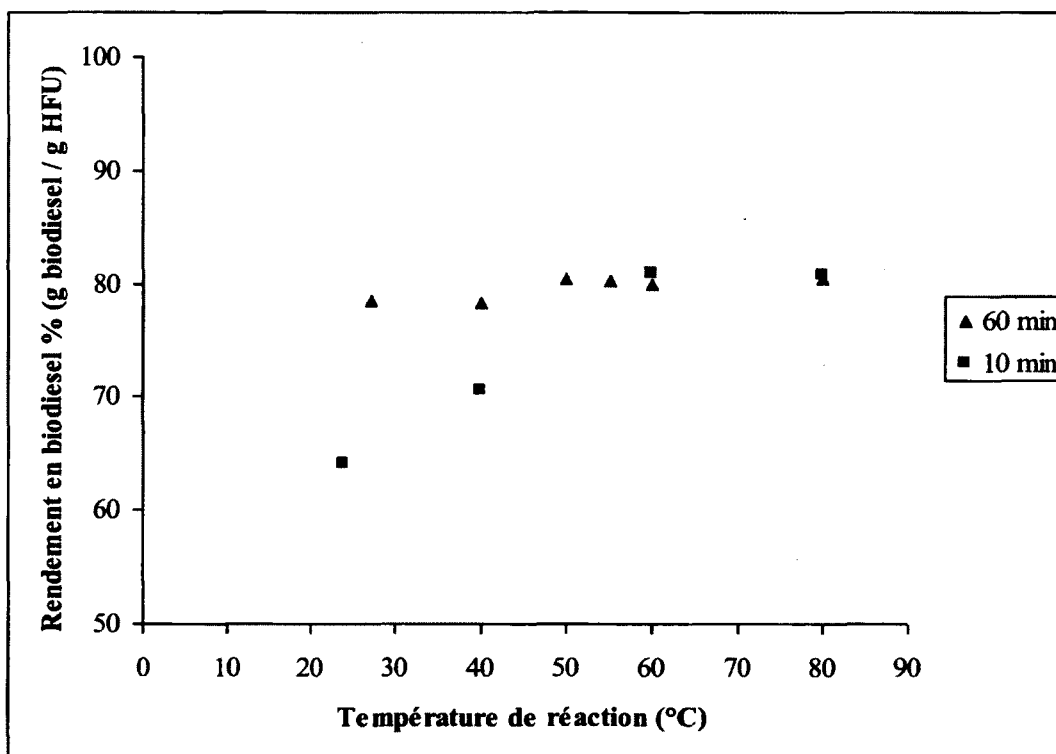


Figure 4.3: Évolution du rendement en biodiesel en fonction de la température (KOH : 1% massique, ratio molaire MeOH / HFU : 6 :1, 10 et 60 min)

La Figure 4.3 montre que, pour un temps de réaction de 60 min, le rendement en biodiesel est indépendant de la température de réaction et est d'environ 80% (même à température ambiante). La majorité des réactions de transestérifications sont effectuées à 60°C pour un temps minimum de 60 min de réaction (Refaat *et al* (2008), Jordanov *et al* (2007)) exceptions faites des études menées par Chhetri *et al.* (2008) à 60°C pendant 20 minutes et par Tomasevic *et al.* (2003) à 25°C pendant 30 min.

Pour un temps de transestérification de 10 min, l'évolution du rendement en biodiesel en fonction de la température montre une tendance croissante entre 24 et 60°C. Au-delà de cette température, le rendement en biodiesel est constant et indépendant de la température. En effet, entre 24 et 40°C, le rendement en biodiesel augmente de 64 à 71% pour se maintenir à 80% à 60°C.

Ces résultats montrent deux points originaux de cette étude : d'une part, un temps de réaction de 10 min (inférieur à ceux mentionnés dans la littérature) conduit à un rendement en biodiesel de 80% à 60°C et d'autre part, une température ambiante de 25°C permet d'obtenir un rendement en biodiesel de 64% pour un temps de réaction de 10 min et de 80% pour un temps de réaction de 60 min. La réaction de transestérification de l'HFU peut être effectuée à température ambiante avec un bon rendement en biodiesel (80%).

### **Réaction de transestérification à température ambiante**

#### **Influence du temps de la réaction sur le rendement en biodiesel**

L'influence de divers temps de réaction de transestérification (30, 60, 90 et 120 min) à température ambiante (25°C) a été étudiée (ratio molaire MeOH / HFU de 6 :1 et 1% en masse de KOH). La Figure 4.4 présente l'évolution du rendement en biodiesel (g biodiesel /g huile) en fonction du temps de réaction.

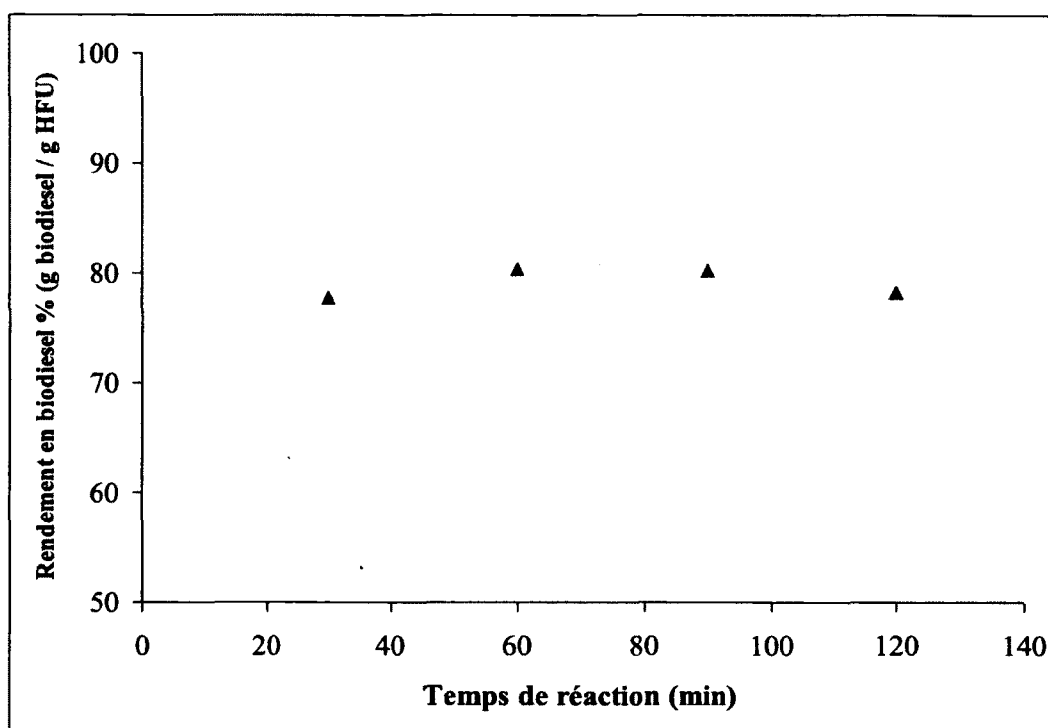


Figure 4.4 : Évolution du rendement en biodiesel en fonction du temps de réaction (KOH : 1% massique, ratio molaire MeOH / HFU : 6 :1, 25°C)

La Figure 4.4 montre que lorsque la réaction de transestérification est effectuée à température ambiante, le rendement maximum en biodiesel, de 80%, est obtenu après 60 min de réaction. Un rendement de 78% est obtenu après 30 min de réaction à température ambiante. Par conséquent, le temps de réaction ne semble pas avoir d'influence sur le rendement en biodiesel.

#### **Influence du ratio molaire MeOH / HFU sur le rendement de la réaction de transestérification**

Le ratio molaire MeOH / HFU est un des facteurs importants influençant le rendement en biodiesel (Chhetri *et al.* (2008), Refaat *et al.* (2008), Jordanov *et al.* (2007), Demirbas (2009)). Bien que le ratio stœchiométrique méthanol / huile soit de 3:1, la transestérification des triglycérides est généralement effectuée avec une quantité d'alcool supérieure à celle du ratio stœchiométrique afin de déplacer l'équilibre vers les produits, soit les esters alkylés.

L'étude de l'influence du ratio molaire MeOH / HFU (3 :1, 6 :1 et 12 :1) a été effectuée à température ambiante (27°C) pendant 60 min de réaction avec 1% en masse de KOH. La

Figure 4.5 présente l'évolution du rendement en biodiesel (g biodiesel/g HFU) en fonction du temps de réaction.

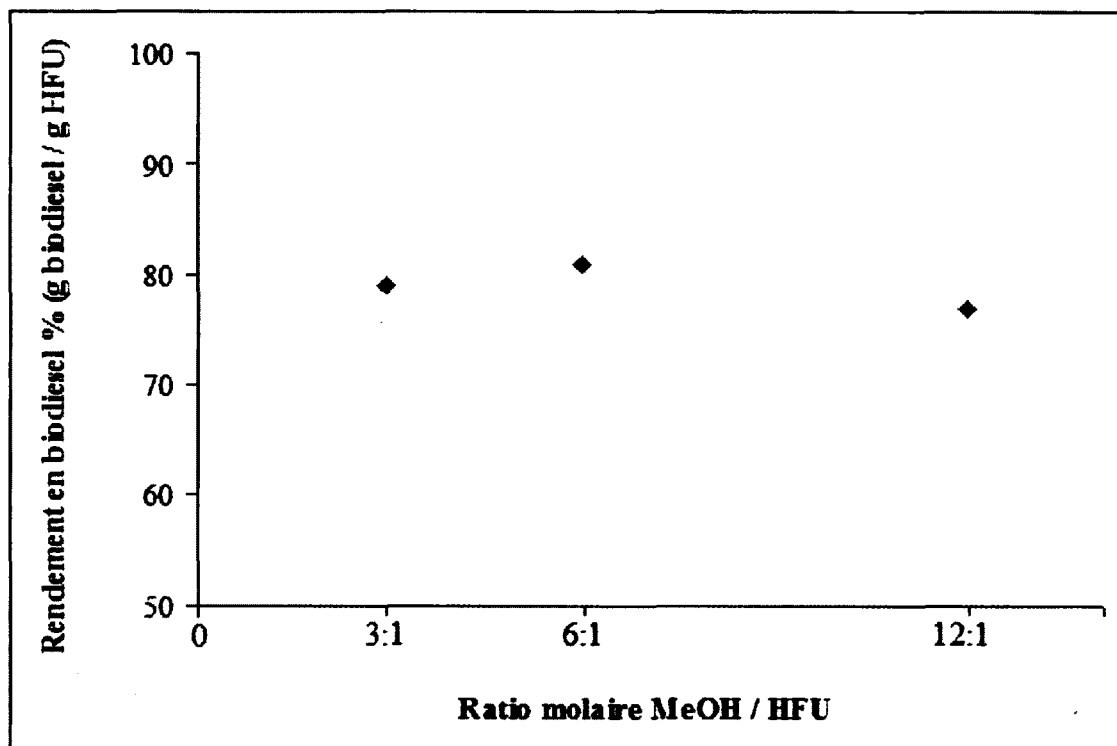


Figure 4.5 : Évolution du rendement en biodiesel en fonction du ratio molaire MeOH / HFU (KOH : 1% massique, 60 min, 27°C)

Le rendement maximum en biodiesel est de 81% (g biodiesel / g HFU) et correspond au ratio molaire MeOH / HFU de 6 :1. Le rendement en biodiesel est de 79% pour un ratio 3 :1 et de 77% pour un ratio 12 :1. Pour un ratio molaire MeOH / HFU de 6 :1 et 60 min de réaction, Anh *et al.* (2008) ont obtenu un rendement en biodiesel de 75% à 30°C en présence de 0.75% en masse de KOH. Pour un ratio molaire MeOH / HFU de 8:1 et 1% en masse de KOH, ils ont aussi observé après 60 min de réaction à 30°C un rendement en biodiesel de 81% (Ayhan (2008)). Les résultats de la Figure 4.5 montrent que le ratio molaire MeOH / HFU de 6 :1 permet l'obtention du meilleur rendement en biodiesel.

#### Effet du pourcentage massique du catalyseur (KOH) / HFU sur le rendement de la réaction de transestérification

L'étude de l'influence du pourcentage massique du catalyseur KOH a été effectuée à température ambiante (27°C) pendant 60 min de réaction avec un ratio molaire MeOH / HFU

de 6 :1. Les pourcentages massiques, 0.5, 1 et 2% de catalyseur KOH ont été testés. La Figure 4.6 présente l'évolution du rendement en biodiesel (g biodiesel / g HFU) en fonction du pourcentage massique du catalyseur.

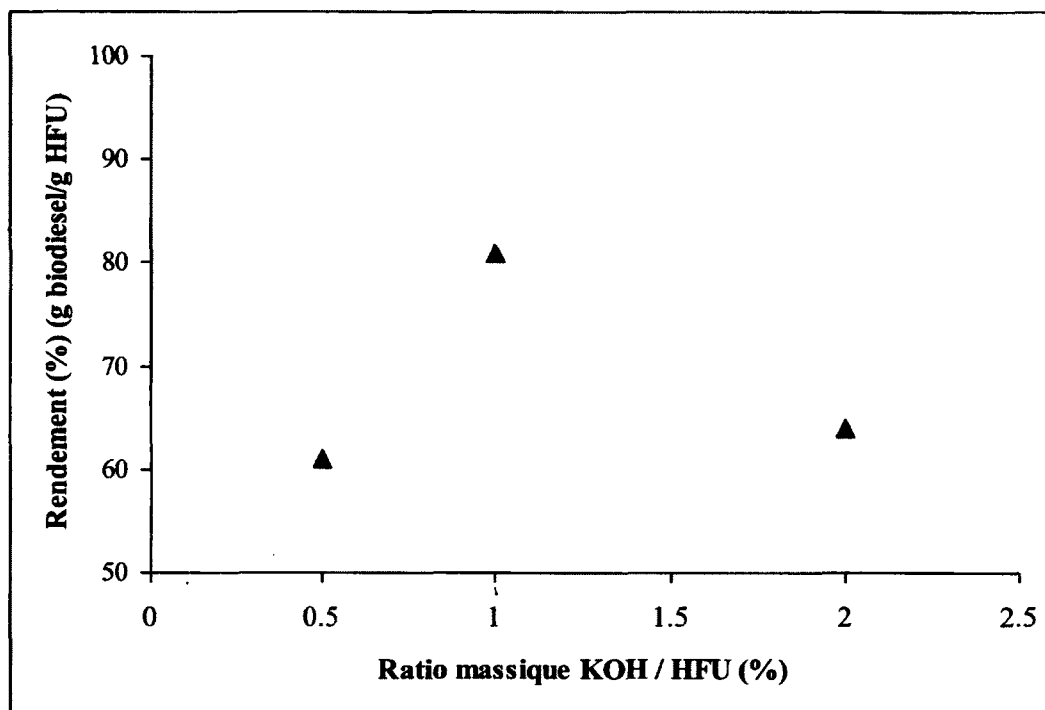


Figure 4.6 : Évolution du rendement en biodiesel en fonction du pourcentage du catalyseur KOH (ratio molaire MeOH / HFU : 6:1, 60 min, 27°C)

La Figure 4.6 montre que le rendement maximum en biodiesel (81%) correspond à 1% massique de KOH. Le rendement est de 61% lors de l'utilisation de 0.5% massique de catalyseur et de 64% pour 2% massique de catalyseur. Lors d'une étude sur l'effet de la concentration du catalyseur KOH sur le rendement en biodiesel à 30°C, Anh N. et al (2008) ont obtenu, après 60 min de réaction, un rendement en biodiesel de 81% (g biodiesel / g huile) avec 1% en masse de KOH mais avec un ratio molaire MeOH / HFU de 8 :1, supérieur à celui utilisé dans la présente étude.

#### 4.1.3 Conclusion

L'optimisation de divers paramètres opératoires lors de la production de biodiesel à partir d'huiles de friture usées a été réalisée. La réaction de transestérification a été effectuée en



milieu basique en présence de KOH et de MeOH. L'influence des paramètres opératoires, température de réaction, temps de réaction, ratio molaire MeOH / HFU et quantité massique de catalyseur a été étudiée.

En opérant avec 1% massique de catalyseur et un ratio molaire MeOH / HFU de 6 :1, un rendement en biodiesel de 80% est obtenu à 60°C pendant 10 min de temps de réaction ou à une température ambiante de 27°C pendant 60 min de temps de réaction.

Ainsi, des rendements en biodiesel comparables à ceux de la littérature ont été obtenus mais avec des temps de réaction ou une température de transestérification inférieurs à ceux cités par divers auteurs.

## 4.2 L'huile extraite de microalgue

### 4.2.1 Réaction de transestérification

#### Rendement en lipides

Le Tableau 4.3 présente les rendements moyens en lipides (g lipides / g matière sèche) issus de la microalgue *Tetraselmis sp.* lors d'une extraction en 2 étapes (hexane suivi du chloroforme).

Moyenne des rendements en lipides (%) (g/g)	12.41
Écart type	0.36

Tableau 4.3 : Moyenne des rendements en lipides (g lipide extrait / g matière sèche) obtenus après extraction de la microalgue *Tetramelsis sp.*

Le Tableau 4.3 montre que le rendement en lipides est de l'ordre de 12-13% (g lipide/g matière sèche microalgues) et que les essais d'extraction sont reproductibles (écart-type de 0.36). Les rendements en lipides extraits de la microalgue *Tetramelmis sp.*, sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus par Chisti et al. (2007) en utilisant la même microalgue (15 et 23% g lipides / g matière sèche).

Suite à l'extraction à l'hexane, 3 extractions successives avec du chloroforme au lieu d'une seule ont été utilisées. Le rendement en lipides est alors de 14% (g lipides / g microalgue

sèche), soit une augmentation de 12% en rendement en lipides par rapport à une extraction à l'hexane et une extraction au chloroforme. Les extractions successives avec du chloroforme permettent ainsi d'améliorer le rendement en biodiesel.

### **Transestérification et composition du biodiesel**

Afin de déterminer la composition du biodiesel obtenu à partir de *Tetraselmis sp.*, 0.200g de lipides est transestérifié avec du MeOH en présence de 4 mL de solution de 4% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/ MeOH (v/v) à 68°C pendant 60 min. Le rendement en biodiesel est de l'ordre de 51% (g biodiesel / g lipides).

Les principaux FAMES obtenus (Figure 4.7) lors de la réaction de transestérification sont le palmitate (C16:0) (20.1% g FAME/g biodiesel), le palmitoléate (C16 :1) (17.3% g FAME/g biodiesel), le méthyl 4,7,10,13 hexadecatétrénoate (C16 :4) (15% g FAME /g biodiesel) et le linoléate (C18 :3) (11.3% g FAME /g biodiesel). Le stéaridonate (C18 :4) et les oléates (C18 :1) représentent quant à eux respectivement 7.9 et 7.7% (g FAME /g biodiesel). Des linoléates (C18 :2), et des eicosanoïques saturés et insaturés (C20 :0, C20 :1, C20 :2, C20 :4 et C20 :5) sont également présents.

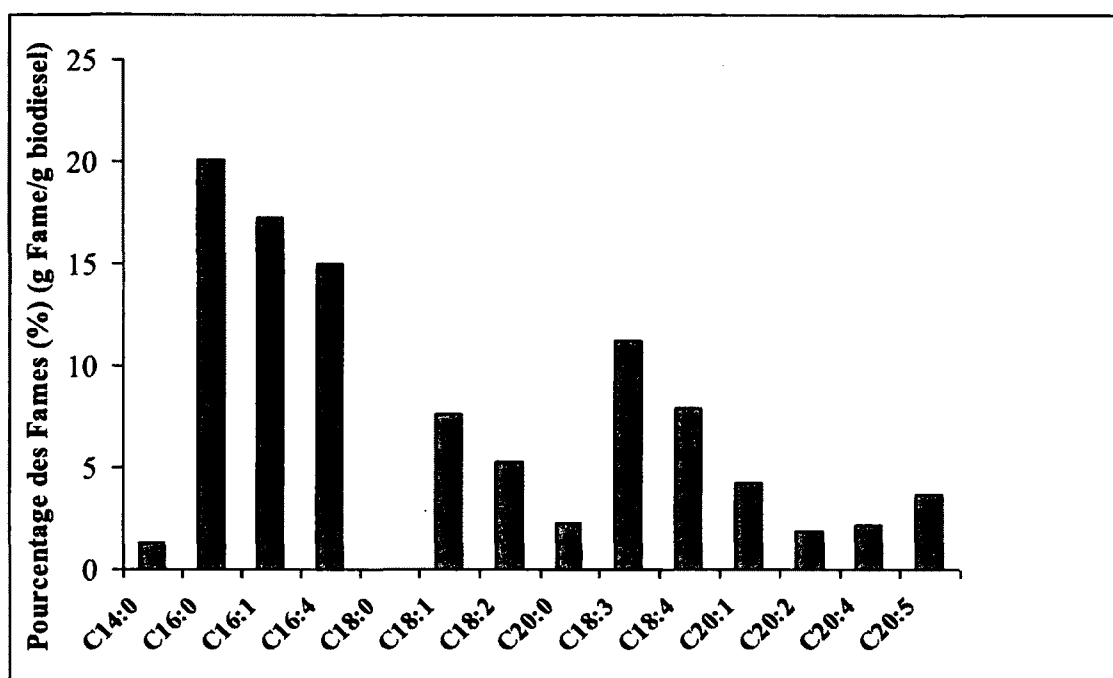


Figure 4.7 : Pourcentage massique des FAMES présents dans le biodiesel (g FAMES/g biodiesel) (0.200g de lipides, 4 mL solution de 4%  $H_2SO_4$ / MeOH (v/v), 68°C, 60 min)

Si l'oléate (C18: 1) est le FAME majoritaire des biodiesels issus des huiles de canola et des huiles usées (Veillette *et al.* (2011), Moser (2008), Ramos *et al.* (2009)), le FAME principal du biodiesel produit à partir de lipides extraits de la microalgue *Tetraselmis sp.* est le palmitate (C16:0). La composition des biodiesels dépend de la nature de la microalgue. En fait, le biodiesel produit à partir de *Echium plantagineum*, présente jusqu'à 43% (g FAME/g biodiesel) de linoléate de méthyle et 13% (g FAME/g biodiesel) de stéaridonate de méthyle (Smith *et al.* (1964)) tandis que l'huile de *Schizochytrium sp.* ne contient pas de linoléate de méthyle (C18: 3) ; le FAME majoritaire étant le palmitate (56% g FAME / g biodiesel) (Johnson *et al.* (2009)).

### Influence du temps de réaction sur le rendement en biodiesel à une température de 68°C

La réaction de transestérification a été réalisée en plaçant 0.200g de lipides extraits de microalgues dans 4mL de solution  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{MeOH}$  et 1mL d'hexane. L'ensemble est chauffé à reflux (température d'ébullition normale du MeOH) jusqu'à 180 min de réaction. La Figure 4.8 présente le rendement en biodiesel (g biodiesel/g lipides extraits des microalgues) en fonction du temps de réaction.

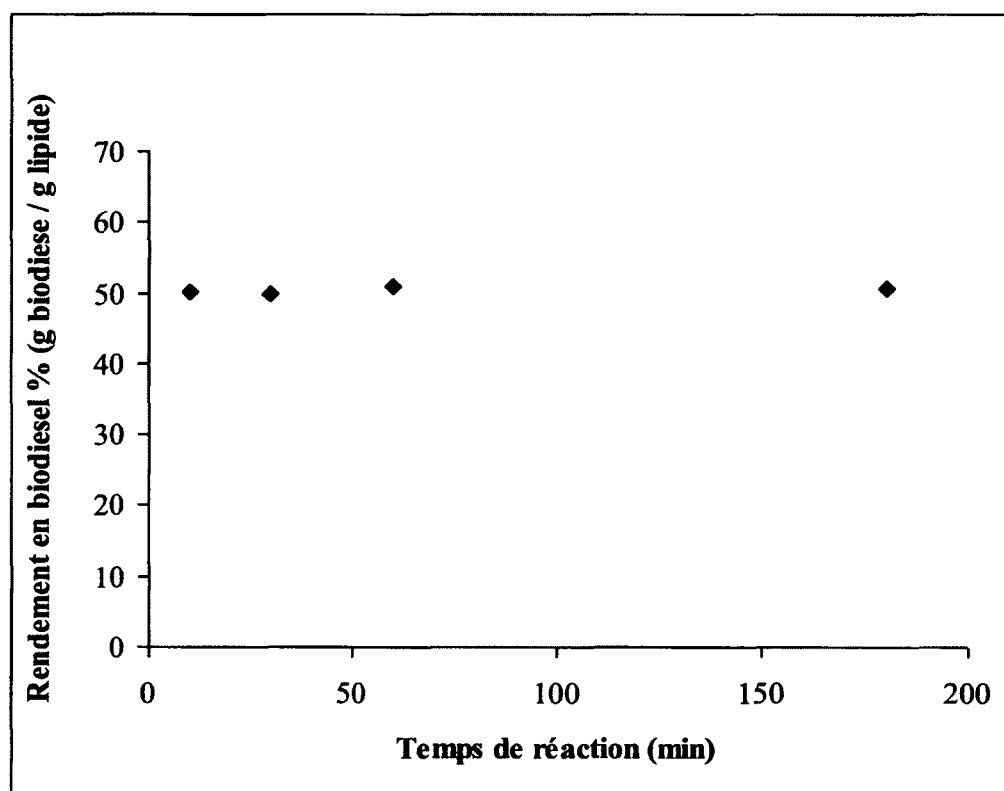


Figure 4.8 : Rendement en biodiesel en fonction du temps de réaction (0.200g de lipides, 4 mL solution de 4%  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{MeOH}$  (v/v), 68°C)

La Figure 4.8 montre que, lorsque la température de transestérification s'effectue à reflux sous une température de 68°C, le rendement maximum obtenu en biodiesel est de l'ordre de 50% (g biodiesel / g lipides). Le rendement est atteint dès les premières 10 min de réaction. Or, dans la littérature, le temps minimum des réactions de transestérification des lipides extraits de microalgues est de 30 min. Ainsi, la transestérification effectuée par Nagle et Lemke (1990) sur des lipides extraits de la microalgue *Chaetoceros muelleri* en utilisant un catalyseur acide

(HCl) dure 30 min à 70°C alors que Freedman *et al.* (1984), utilisent 20h de réaction pour transestérifier l'huile de soja par du BuOH en milieu  $H_2SO_4$  à 77°C. Ainsi, à la température d'ébullition normale du MeOH, la durée de la réaction de transestérification peut être réduite à 10 min.

### Effet de la température sur le rendement en biodiesel

La réaction de transestérification a été réalisée en plaçant 0.200g de lipides extraits de la *Tetraselmis sp.* dans 4mL de solution  $H_2SO_4$ / MeOH et 1mL d'hexane. L'ensemble est chauffé à 24, 40 et 68°C pendant des temps de réaction de 10 et 60 min. La Figure 4.9 montre l'évolution du rendement en biodiesel en fonction de la température.

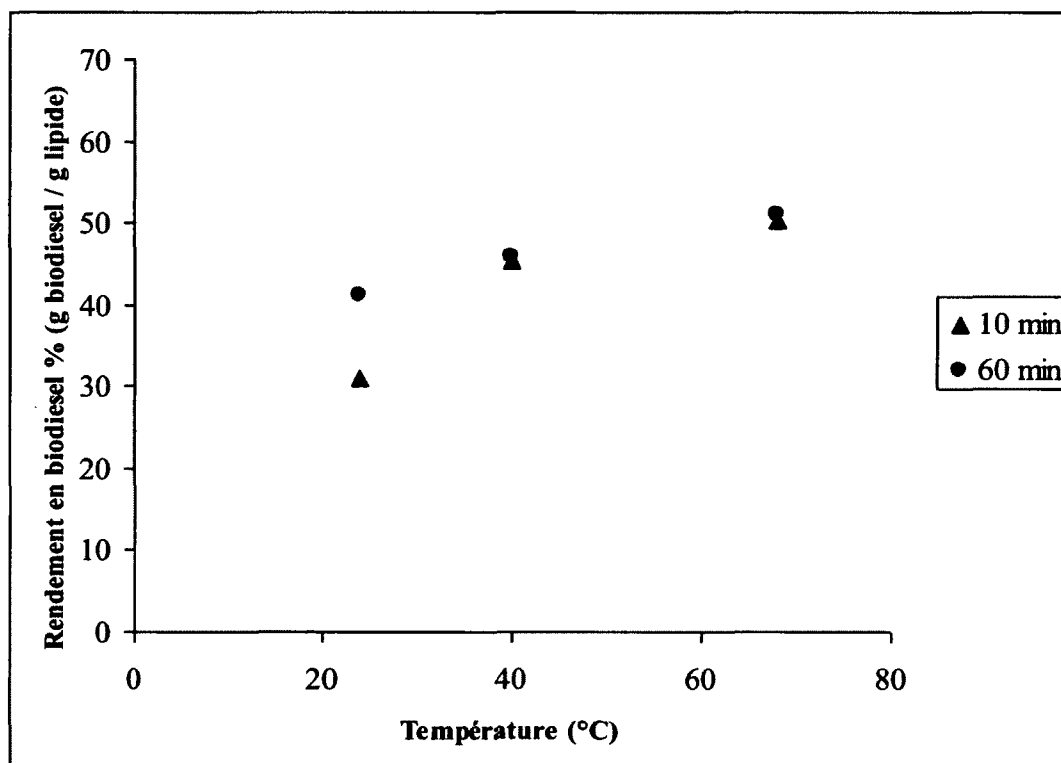


Figure 4.9 : Rendement en biodiesel en fonction de la température (0.200g de lipides, 4 mL solution de 4%  $H_2SO_4$ / MeOH (v/v), 10 et 60 min)

Pour les températures 24, 40 et 68°C, le rendement en biodiesel croît en fonction de la température. Pour un temps de réaction de 10 min, le rendement en biodiesel augmente de 31% (g biodiesel / g lipides) à 24°C à 50% (g biodiesel / g lipides) à 68°C tandis qu'il est de 45% (g biodiesel / g lipides) à 40°C. De même pour les réactions effectuées pendant 60 min, le

rendement en biodiesel est de 41, 46 et 51% (g biodiesel / g lipides) à 24, 40 et 68°C respectivement.

Il est à remarquer que la seule différence de rendement pour les 2 temps de réaction se situe au niveau de la température ambiante (24°C) où l'on observe une différence de 10% entre les temps de réaction de 10 min (31%) et de 60 min (41%).

#### 4.2.2 Conclusion

Cette étude vise la production de biodiesel à partir de microalgues. Les triglycérides de la microalgue *Tetramelsis sp.*, ont été extraits à l'hexane puis au chloroforme. L'extraction permet de recueillir environ 13 % de lipides (g lipide / g matière sèche). La transestérification par catalyse acide ( $H_2SO_4$ ) des triglycérides en présence de méthanol, conduit à des rendements en biodiesel de l'ordre de 50% (g biodiesel / g lipides). Un temps de réaction de 10 min (3 fois inférieur à celui préconisé dans la littérature) à une température de 68°C a été utilisé.

## CHAPITRE 5 CONCLUSION

La dépendance des combustibles fossiles, principalement dans le secteur des transports (le plus grand consommateur de la production mondiale de pétrole), ainsi que les préoccupations environnementales ont encouragé la recherche sur les biocarburants. Par ailleurs, suite à la marée noire de British petroleum (BP) dans l'océan Atlantique en 2010, l'administration américaine envisage de réduire ses importations de pétrole de 1/3 d'ici 2021 en utilisant, entre autres, les biocarburants.

Trouver de nouvelles ressources énergétiques est un défi important. La biomasse représente, entre autres, la principale source d'énergie renouvelable qui peut être utilisée pour produire les biocarburants de 1<sup>ère</sup>, 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> générations.

Or, une forte demande des matières premières pour produire par exemple du biodiesel pourrait augmenter le prix des huiles végétales qui sont également nécessaires à l'alimentation humaine. D'autre part, l'utilisation des huiles végétales comme matière première engendre des coûts du biodiesel importants. Afin de surmonter ces problèmes sociaux, économiques et environnementaux, l'utilisation des huiles usées et des microalgues comme matières premières s'avère la solution la plus plausible.

L'intérêt suscité par les microalgues est de plus en plus grand et touche divers domaines tels que les biocarburants de 3<sup>ème</sup> génération, la pharmacologie, la médecine et l'aquaculture. En effet, les microalgues présentent un rendement photosynthétique élevé et permettent non seulement un fort recyclage du CO<sub>2</sub> issu de divers procédés mais peuvent également participer au traitement des eaux usées industrielles. Leur utilisation comme source d'énergie permet aussi d'éviter les compétitions pour l'eau potable et les surfaces cultivables.

De même, l'utilisation des huiles de cuisson usées comme matière première présente des avantages économique et environnemental considérables. En effet, leur valorisation en biodiesel permet d'une part de diminuer le coût de production de ce biocombustible puisque le prix d'achat de l'huile usée est beaucoup moins élevé que celui de l'huile végétale et d'autre part d'éviter leur déversement dans le réseau d'assainissement.

Le biodiesel est un mélange d'esters d'acide gras obtenu par la réaction de transestérification des triglycérides. Cette réaction est réalisée par exemple avec du MeOH en présence de catalyseurs basiques ou acides.

L'objectif principal de ce travail consistait à optimiser les conditions opératoires de production de biodiesel à partir d'huiles de friture usées et d'huiles extraites de la microalgue *Tetraselmis sp.*

La *Tetraselmis sp.* a subi, dans un premier temps une réaction d'extraction afin de récupérer ses lipides. L'extraction des huiles de la microalgue sèche a été réalisée dans un soxhlet avec de l'hexane suivi de chloroforme. Le rendement en lipides obtenu, de l'ordre de 12-13% (g lipide/g matière sèche microalgues), est du même ordre de grandeur que ceux obtenus dans la littérature avec la même microalgue (15 et 23% g lipides / g matière sèche).

Un rendement en biodiesel, de l'ordre de 51% (g biodiesel / g lipides), a été obtenu lors de la transestérification des lipides extraits de la microalgue avec du MeOH en présence d'une solution de 4%  $H_2SO_4$ / MeOH (v/v) à 68°C pendant 60 min. De plus, contrairement au biodiesel issu des huiles végétales où le principal ester méthylique est l'oléate (C18: 1), le palmitate (C16 :0) représente l'ester méthylique majoritaire dans le biodiesel produit à partir de lipides extraits de la microalgue *Tetraselmis sp.* Par ailleurs, un rendement en biodiesel de 50% (g biodiesel / g lipides) peut être atteint seulement après 10 min de réaction (temps 3 fois inférieur à celui préconisé dans la littérature) à 68°C.

La réaction de transestérification des huiles de friture usées (HFU) a été effectuée en catalyse basique homogène (KOH) en présence du MeOH. Les paramètres affectant le rendement en esters alkylés tels que le pourcentage massique du catalyseur / huile, la température et le ratio molaire alcool / huile ont été étudiés.

En opérant à 1% massique KOH / HFU et à un ratio molaire MeOH / huile de 6 :1, Il ressort de cette étude que :

- pour un temps de réaction de 60 min, le rendement en biodiesel, d'environ 80% (g biodiesel / g HFU), est indépendant de la température de réaction,
- pour un temps de réaction de 10 min (inférieur à ceux mentionnés dans la littérature), un même rendement similaire en biodiesel de 80% est obtenu à 60°C.
- à température ambiante de 25°C, un rendement de 80% en biodiesel est obtenu à 60 min de réaction.



L'effet du ratio molaire MeOH / HFU sur la réaction de transestérification de l'HFU effectuée à température ambiante (27°C) pendant 60 min avec 1% en masse de KOH montre que le meilleur rendement en biodiesel (81% g biodiesel /g HFU) est obtenu avec le ratio molaire MeOH / HFU de 6 :1 comparativement à 79% pour un ratio molaire MeOH / HFU 3 :1 et à 77% pour un ratio molaire MeOH / HFU 12 :1.

L'influence du pourcentage massique de KOH sur la réaction de transestérification de l'HFU a été étudiée à température ambiante (27°C) pendant 60 min de réaction avec un ratio molaire MeOH / HFU de 6 :1. Un rendement maximum de 81% correspond à 1% massique de KOH a été observé alors qu'il est de 61% lors de l'utilisation de 0.5% massique de catalyseur et de 64% pour 2% massique de catalyseur.

L'ensemble de ces travaux sur l'HFU montre qu'en opérant avec 1% massique de catalyseur et avec un ratio molaire MeOH / HFU de 6 :1, des rendements maximums en biodiesel de l'ordre de 80% (g biodiesel / g HFU) peuvent être atteints et sont comparables à ceux de la littérature. Ces rendements en biodiesel sont obtenus dans des conditions avantageuses : à 60°C pendant 10 min de temps de réaction (temps inférieur à celui rapporté dans la littérature) ou à une température ambiante de 27°C (conditions douces) pendant 60 min de temps de réaction.

L'objectif de ce travail de recherche de maîtrise a été atteint ; cependant, l'optimisation des conditions opératoires afin d'augmenter davantage les rendements en biodiesel peut être améliorée en minimisant par exemple la perte du biodiesel lors de son lavage.



## LISTE DES RÉFÉRENCES

- Acien, F., Hall, D., Canizares, G., Rao, K. et Molina G. (2003). Outdoor production of *Phaeodactylum tricornutum* biomass in a helical reactor. *Journal of Biotechnology*, volume 103, p.137-152.
- Ahmad, M., Rashid, S., Ajab, A.K., Zafar, M., Sultana, S. et Gulzar, S. (2009). Optimization of base catalyzed transesterification of peanut oil biodiesel. *Afr. J. Biotechnol*, volume 8, p.441–446.
- Akantara, R., Amores, J., Canoira, L., Fidalgo, E., Franco, M.J. et Navarro A. (2000). Catalytic production of biodiesel from soybean oil. Used frying oil and tallow. *Biomass Bioenergy*; volume 18, p. 515–27.
- Alptekin, E. et Canakci, M. (2008). Determination of the density and the viscosities of biodiesel-diesel fuel blends. *Renewable Energy*, volume 33, numéro 12, p. 2623-2630
- Andrich, G., Nesti, U., Venturi, F., Zinnai, A. et Fiorentini, R. (2005). Supercritical fluid extraction of bioactive lipids from the microalga *Nannochloropsis* sp. *European Journal of Lipid Science and Technology*, volume 107, numéro 6, p. 381-386
- Anh Phan, N. et Tan Phan, M. (2008). Biodiesel production from waste cooking oils, *Fuel*, volume 87, p.3490–3496.
- Antizar-Ladislao, B. et Turrion-Gomez, J.L. (2008). Second-generation biofuels and local bioenergy systems. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, volume 2, numéro 5, p. 455-469
- Arquiza, A.C., Bayungan, M.C. et Tan, R. (2000). Production of biodiesel and oleochemicals from used frying oil. University of Philippines, Los Banos, [www.people.cornell.edu/pages/jaa56](http://www.people.cornell.edu/pages/jaa56) (page consultée le 15 mai 2010).
- Arzamendi, G., Arguñarena, E., Campo, I., Zabala, S. et Gandía, L.M. (2008). Alkaline and alkaline-earth metals compounds as catalysts for the methanolysis of sunflower oil, *Catalysis Today*, volume 133-135, p. 305-313.
- ASTM Standard D6751-10, Standard specification for biodiesel fuel blend stock (B100) for middle distillate fuels, [www.astm.org](http://www.astm.org) (page consultée le 20 juin 2012).
- Ayhan, D. (2008). Relationships derived from physical properties of vegetable oil and biodiesel fuels. *Fuel*, volume 87, 1743–1748.

- Bacha, J. (2007). Diesel Fuels Technical Review. *Chevron Corporation*, Chevron Products Company, San Ramon, CA, USA, pp. 1-116,  
[http://www.chevronwithtechron.com/products/documents/diesel\\_fuel\\_tech\\_review.pdf](http://www.chevronwithtechron.com/products/documents/diesel_fuel_tech_review.pdf) (page consultée le 01 septembre 2012)
- Bai, M.D., Cheng, H.C., Wan, H.M et Lin, Y.H. (2011). Microalgal pigments potential as byproducts in lipid production. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, volume 42, p.783-786.
- Banerjee, A., Sharma, R., Chisti, Y. et Banerjee, U.C. (2002). *Botryococcus braunii*: a renewable source of hydrocarbons and other chemicals. *Critical Reviews in Biotechnology*, volume 22, numéro 3, p. 245-279.
- Banerjee, N. (2011). U.S. to reduce oil imports by a third by 2021, Obama says. *Los Angeles Times* du 31 mars 2011, <http://articles.latimes.com/2011/mar/31/nation/la-na-obama-energy-20110331/2> (page consultée le 22 juin 2012).
- Basu, H.N. et Norris, M.E. (1996). Process for production of esters for use as a diesel fuel substitute using a non-alkaline catalyst. *US Patent 5525126*.
- BAUQUIS, P.R. (2007). Conférence visiatome, Pétrole, Gaz et énergie nucléaire : Défis et idées reçues, Marcoule (France), 15 mars 2007.  
<http://www.visiatome.fr/Local/visiatome/files/412/PR.Bauquis.au.Visiatome.le.15.mars.07.pdf> (page consultée le 30 juin 2010).
- Bender, M. (1999). Economic feasibility review for community-scale farmer cooperatives for biodiesel. *Bioresour. Technol.*, Volume 70, 81–87.
- Benemann, J.R. (2008). Open Ponds and Closed Photobioreactors – Comparative Economics. In Benemann Associates and Manager International Network on Biofixation of CO<sub>2</sub> and Greenhouse Gas Abatement (réd), 5th Annual World Congress on Industrial Biotechnology and Bioprocessing, Chicago, 30 avril, 2008.  
<http://www.planktokeum.info/photobioreactors/BENEMANN2008-OpenPonds+ClosedPBR-ComparativeEconomics.pdf> (page consultée le 15 août 2010).
- Berriosa, M. et Skelton, R.L. (2008). Comparison of purification methods for biodiesel. *Chemical Engineering Journal*, volume 144, p. 459-465
- Bindraban, P.S., Bulte, E.H. et Conijn, S.G. (2009). Can large-scale biofuels production be sustainable by 2020? *Agricultural Systems*, volume 101, p. 197-199

- Blanco, A.M., Moreno, J., Del Campo, J.A., Rivas, J. et Guerrero, M.G. (2007). Outdoor cultivation of lutein-rich cells of *Muriellopsis sp.* in open ponds. *Applied Microbiology and Biotechnology*, volume 73, 6, p. 1259-1266.
- Bondioli, P. (2003). From oil seeds to industrial products: present and near future of oleochemistry. *Italian Journal of Agronomy*, volume 7, 2, p. 129-135
- Bordet, J., Michez, J. et Gilot, A. (2006). Mise en œuvre du plan biocarburant au regard de la protection de la ressource en eau. Ministère de l'agriculture, de l'alimentation, de la pêche, de la ruralité et de l'aménagement du territoire, p. 1-39,  
[http://agriculture.gouv.fr/IMG/pdf/plan\\_biocarburants.pdf](http://agriculture.gouv.fr/IMG/pdf/plan_biocarburants.pdf) (page consultée le 30 juillet 2010).
- Borowitzka, M. (1998). Commercial production of microalgae: ponds, tanks, tubes and fermenters. *Journal of Biotechnology*, volume 70, p. 313-321
- Bozbas, K. (2008). Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, volume 12, 2, p. 542-552
- Brown, M.R., Dustan, G.A., Norwood, S.J. et Miller, K.A. (1996). Effects of harvest stage and light on the biochemical composition of the diatom *Thalassiosira pseudonana*. *Journal Phycology*, volume 32, p. 64-73.
- Bruwer, J.J., Boshoff, B.D., Hugo, F.J.C., Duplessis, L.M., Fuls, J. et Hawkins, C. (1981). The utilization of sunflower seed oil as renewable fuel diesel engines. *Appl. Sci. Publ. Ltd*, London, UK, p. 934-940, ISBN 0-85334-970-3.
- Dudley, B. (2011). *BP Statistical Review of World Energy*, (07.132011),  
[http://www.bp.com/liveassets/bp\\_internet/globalbp/globalbp\\_uk\\_english/reports\\_and\\_publications/statistical\\_energy\\_review\\_2011/STAGING/local\\_assets/pdf/statistical\\_review\\_of\\_world\\_energy\\_full\\_report\\_2011.pdf](http://www.bp.com/liveassets/bp_internet/globalbp/globalbp_uk_english/reports_and_publications/statistical_energy_review_2011/STAGING/local_assets/pdf/statistical_review_of_world_energy_full_report_2011.pdf) (page consultée le 20 juin 2010).
- Cadoret, J.P. et Bernard, O. (2008). La production de biocarburant lipidique avec des microalgues : promesses et défis. *Journal de la Société de Biologie*, volume 202, numéro 3, p. 201-211
- Callieri, C. et Stockner, J.G. (2002). Freshwater autotrophic picoplankton: A review. *Journal of Limnology*, volume 61, numéro 1, p. 1-14
- Canakci, M. et Van Gerpen, J. (2001). Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. *Transactions of the ASAE*, volume 44, p. 1429-1436.

- Cantin, I. (2010). *La production de biodiesel à partir des microalgues ayant un métabolisme hétérotrophe*. Maîtrise en environnement (M.Env), Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, Canada, 87p.
- Carlsson, A.S., van Beilen, J.B., Moller R. et Clayton, D. (2007). *Micro- and macro-algae: utility for industrial applications*. Projet EPOBIO, septembre 2007, Édition : Diana Bowles
- Carvalho, A.P., Meireles, L.A. et Malcata, F.X. (2006). Microalgal reactors: A review of enclosed system designs and performances. *Biotechnology Progress*, volume 22, p. 1490-1506
- Cepia S. [www.revue-ein.com](http://www.revue-ein.com), N° 303 - L'EAU, L'INDUSTRIE, LES NUISANCES - 63
- Chen, C., Yeh, K., Aisyah, R., Lee, D. et Chang, J. (2011). Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production: A critical review. *Bioresource technology*, volume 102, numéro 1, p. 71-81
- Chhetri, A.B., Watts, K.C. et Islam, M.R. (2008). Waste cooking oil as an alternative feedstock for biodiesel production. *Energies*, volume 1, p. 3-18.
- Chini Zittelli, G., Rodolfi, L. et Tredici, M.R. (2003). Mass cultivation of *Nannochloropsis* sp. in annular reactors. *Journal of Applied Phycology*, volume 15, p. 107-114.
- Chinnasamy, S., Bhatnagar, A., Hunt, R.W. et Das, K.C. (2010). Microalgae cultivation in a wastewater dominated by carpet mill effluents for biofuel applications. *Bioresource technology*, volume 101, numéro 9, p. 3097-3105
- Chisti, Y. (2007). Biodiesel from microalgae. *Biotechnology Advances*, volume 25, numéro 3, p. 294-306
- Chisti, Y et Yan, J. (2011). Energy from algae: current status and future trends: Algal bio fuels – a status report. *Appl. Energy*, volume 88, numéro 10, p. 3277-3279
- Choi, S.P., Nguyen, M.T. et Sim, S.J. (2010). Enzymatic pretreatment of *Chlamydomonas reinhardtii* biomass for ethanol production. *Bioresource Technology*, volume 101, p. 5330-5336
- Cooney, M., Young, G. et Nagle, N. (2009). Extraction of bio-oils from microalgae. *Separation and Purification Reviews*, volume 38, p. 291-325
- Coste S. (2008), III. Les algues, communication au CIRAD. Ecofog, [www.ecofog.gf/docs/licencebgs/algues.pdf](http://www.ecofog.gf/docs/licencebgs/algues.pdf) (Page consultée le 4 juin 2010)

- Couto, R.M., Simoes, P.C., Reis, A., Da Silva, T.L., Martins, V.H. et Sanchez-Vicente, Y. (2010). Supercritical fluid extraction of lipids from the heterotrophic microalga *Cryptocodinium cohnii*. *Engineering in Life Sciences*, volume 10, numéro 2, p. 158-164
- Demirbas, A. (2002). Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. *Energy conversion and management*, volume 43, p. 2349-2356
- Demirbas, A. (2008). Economic and environmental impacts of the liquid biofuels. *Energy Educat. Sci. Techno.*, volume 22, p. 37-58
- Demirbas, A. (2009). Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification, *Energy conversion and management*, volume 50, p. 923-927
- Demirbas, M.F. (2009). Biorefineries for biofuel upgrading: A critical review, *Applied Energy*, volume 86, p. S151-S161
- de Moraes, M.G. et Costa, J.A.V. (2007). Isolation and selection of microalgae from coal fired thermoelectric power plant for biofixation of carbon dioxide. *Energy Conversion and Management*, volume 48, numéro 7, p. 2169-2173
- Deng, X., Li, Y. et Fei, X. (2009). Microalgae: A promising feedstock for biodiesel. *African Journal of Microbiology Research*, volume 3, numéro 13, p. 1008-1014
- Dexter, J. et Pengcheng, F. (2009). Metabolic engineering of cyanobacteria for ethanol production. *Energy and Environmental Science*, volume 2, p. 857-864
- Dhepe, P.L., Fukuoka, A. et Ichikawa, M. (2003). Novel fabrication and catalysis of nano-structured Rh and RhPt alloy particles occluded in ordered mesoporous silica templates using supercritical carbon dioxide. *Physical Chemistry Chemical Physics*, volume 5, numéro 24, p. 5565-5573
- Dry, M.E. (1996). Practical and theoretical aspects of the catalytic Fischer-Tropsch process. *Applied Catalysis A: General*, volume 138, p. 319-344
- EIA, Energy Information Administration (EIA) (2009). Energy outlook 2009, [http://www.eia.doe.gov/oia/ieo/pdf/0484\(2009\).pdf](http://www.eia.doe.gov/oia/ieo/pdf/0484(2009).pdf) (Page consultée le 15 juin 2010),
- Ehimen, E.A., Sun, Z.F., Carrington, C.G., Birch, E.J. et Eaton-Rye, J.J. (2010). Anaerobic digestion of microalgae residues resulting from the biodiesel production process. *Applied Energy*, volume 88, numéro 10, p. 3454-3463
- Ejaz, M.S. et Younis, J. (2011). Production of biodiesel: a technical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, volume 15, p. 4732-4745.

- Ervin, M.J. (2011). Petroleum Price Data, dans : kentmarketingservices.com, 23.07.2011, <http://www.kentmarketingservices.com/dnn/PetroleumPriceData.aspx>
- FAO (2011a). FAOSTAT: Crops, 07.142011, <http://faostat.fao.org> (page consultée le 23 août 2010)
- FAO (2011b). FAOSTAT: Food Price Index, FAO, 23.05.2011, <http://www.fao.org/worldfoodsituation/wfs-home/foodpricesindex/en/> (page consultée le 23 août 2010)
- Fedorov, A.S., Kosourov, S., Ghirardi, M.L. et Seibert, M. (2005). Continuous hydrogen photoproduction by *Chlamydomonas reinhardtii*: Using a novel two-stage, sulfate-limited chemostat system. *Applied Biochemistry and Biotechnology - Part A Enzyme Engineering and Biotechnology*, volume 121, numéro 1-3, p. 403-412
- Fernando, S., Karra, P., Hernandez, R. et Jha, S.K. (2007). Effect of incompletely converted soybean oil on biodiesel quality. *Energy*, volume 32, p. 844-851.
- Freedman, B., Pryde, E.H. et Mounts, T.L. (1984). Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, volume 61, numéro 10, p. 1638-1643
- Freedman, B., Butterfield, R.O. et Pryde, E.H. (1986). Transesterification kinetics of soybean oil. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, volume 63, numéro 10, p. 1375-80.
- Fu, C., Hung, T., Chen, J., Su, C. et Wu, W. (2010). Hydrolysis of microalgae cell walls for production of reducing sugar and lipid extraction. *Bioresource Technology*, volume 101, numéro 22, p. 8750-8754
- Garofalo, R. (2010). Algae and aquatic biomass for a sustainable production of 2<sup>nd</sup> generation biofuels, [http://www.aquafuels.eu/attachments/079\\_Merged%20reports%20-Taxonomy\\_Biology%20&%20Biotechnology.pdf](http://www.aquafuels.eu/attachments/079_Merged%20reports%20-Taxonomy_Biology%20&%20Biotechnology.pdf) (page consultée le 30 juin 2012).
- Goering, C.E., Schwab, A.W., Daugherty, M.J., Pryde, E.H. et Heakin A.J. (1982). Fuel properties of Elven vegetable oils. *Trans. ASAE*, volume 85, p. 1472-1483.
- Goldemberg, J. et Guardabassi, P. (2009). Are biofuels a feasible option? *Energy Policy*, volume 37, numéro 1, p. 10-14
- Grobbelaar, J.U. (2000). Physiological and technological considerations for optimising mass algal cultures. *Journal of Applied Phycology*, volume 12, p. 201-206



- Halim, R., Gladman, B., Danquah, M.K. et Webley, P.A. (2010). Oil extraction from microalgae for biodiesel production. *Bioresource Technology*, volume 102, numéro 1, p. 178-185
- Hart Energy Consulting. (2007). *Establishment of the Guidelines for the Development of Biodiesel Standards in the APPEC Region*. Asia Pacific Economic Cooperation, p. 1-136
- Helwani, Z., Othman, M.R., Aziz, N., Kim, J. et Fernando, W.J.N. (2009). Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review. *Applied Catalysis*, volume 363, p. 1-10
- Hill, J., Nelson, E., Tilman, D., Polasky, S. et Tiffany, D. (2006). Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels. *PNAS*, volume 103, numéro 30, p. 11206-11210
- Höfle, G., Steglich, W. et Vorbrüggen, H. (1978). 4-Dialkylaminopyridines as Highly Active Acylation Catalysts. [New synthetic method (25)]. *Angewandte Chemie International Edition*, volume 17, numéro 8, p. 569-583.
- Hubbert, K. (1956). Nuclear energy and the fossil fuels, Shell, Texas. <http://www.hubbertpeak.com/hubbert/1956/1956.pdf> (Page consultée le 01 juillet 2010)
- Huntley, M.E. et Redalje, D.G. (2006). CO<sub>2</sub> Mitigation et Renewable Oil from Photosynthetic Microbes : A New Appraisal. *Mitigation et Adaptation Strategies for Global Change*, volume 12, p. 573-608.
- Huntley, M.E. et Redalje, D.G. (2008). *Continuous-batch hybrid process for production of oil and other useful products from photosynthetic microbes*, volume US 2008/0118964, n° 7770322, p. 1-9. <http://www.freepatentsonline.com/7770322.html> (page consultée le 2 août 2010).
- Ifremer. (2009). <http://s2.e-monsite.com/2009/12/10/81222130-61656-8-les-algues-marines-productrices-d-huile-servant-de-carburant-pdf.pdf> (page consultée le 30 mai 2012).
- Imahara, H., Minami, E. et Saka, S. (2006). Thermodynamic study on cloud point of biodiesel with its fatty acid composition. *Fuel*, volume 85, numéro 12, p. 1666-1670
- International Energy Agency. (2008). *World Energy outlook 2008*. OECD/IEA, Paris, pp. 1-569, <http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2008/weo2008.pdf> (page consultée le 25 juin 2010).

- Institut Français du Pétrole (IFP). (2005). Réserves de pétrole : des données évolutives en fonction de la technique et de l'économie, Institut français du pétrole, 15.06.2010, [http://www.ifp.fr/content/download/57554/1264970/version/1/file/IFP-ConfPresse-31mai05\\_Reserves\\_6\\_DonneesEvolutivesSurLesReserves.pdf](http://www.ifp.fr/content/download/57554/1264970/version/1/file/IFP-ConfPresse-31mai05_Reserves_6_DonneesEvolutivesSurLesReserves.pdf) (page consultée le 26 juin 2010).
- Institut Français du Pétrole (IFP). (2008). L'évolution de la demande énergétique, <http://www.ifp.fr/espace-decouverte-mieux-comprendre-les-enjeux-energetiques/lesgrands-debats/quel-avenir-pour-le-petrole/l-evolution-de-la-demande-energetique> (page consultée le 26 juin 2010).
- Jacob-Lopes, E. et Teixeira Franco, T. (2010). Microalgae-based systems for carbon dioxide sequestration and industrial biorefineries, *Biomass*, Édition Momba, M. et Bux, F., p. 135-146 ISSN 978-953-307-113-8, Sciyo, Croatia
- Johnson, D.T. et Taconi, K.A. (2007). The glycerin glut: Options for the value-added conversion of crude glycerol resulting from biodiesel production. *Environmental Progress*, volume 26, numéro 4, p. 338-348
- Johnson, M.B. et Wen, Z. (2009). Production of biodiesel fuel from the microalga *Schizochytrium limacinum* by direct transesterification of algal biomass. *Energy Fuels*, volume 23, p. 5179-5183
- Jordanov, D.I., Petkov, P.S., Dimitrov, Y.K. et Ivanov, S.K. (2007) Methanol transesterification of different vegetable oils, *Petroleum and Coal*, volume 49, numéro 2, p. 21-23
- Joshi, R.M. et Pegg, M. (2007). Flow properties of biodiesel fuel blends at low temperatures. *Fuel*, volume 86, p. 143-151.
- Kapdan, I.K. et Kargi, F. (2006). Bio-hydrogen production from waste materials. *Enzyme Microbiological technologie*, volume 38, p. 569-582
- Khan, S.A., Hussain, M.Z., Prasad, S. et Banerjee, U. (2009). Prospects of biodiesel production from microalgae in India. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, volume 13, numéro 9, p. 2361-2372
- Khozin-Goldberg, I. et Cohen, Z. (2006). The effect of phosphate starvation on the lipid and fatty acid composition of the fresh water eustigmatophyte. *Monodus subterraneus Phytochemistry*, volume 67, numéro 7, p. 696-701

- Kemp, W. 2006. Biodiesel Basics and Beyond et Hewitt, 2008, A Hedging Exercise in Biodiesel, Biodiesel Magazine, septembre 2008,  
[http://www.mamrot.gouv.qc.ca/pub/developpement\\_regionale/ruralite/groupe\\_travail/Biodiesel.pdf](http://www.mamrot.gouv.qc.ca/pub/developpement_regionale/ruralite/groupe_travail/Biodiesel.pdf) (page consultée le 29 août 2010).
- Knothe, G. et Krah, J. et Gerpen, J.V. (2005). *The biodiesel handbook*. AOCS Press, Champaign, Illinois, USA,  
[http://upload.vnuki.org/books/c39\\_380238\\_6b28ab4f35632af335cf0aa4\\_77b779abbba9d433fca9b2ab18cc8a/1893997790\\_ch07.pdf](http://upload.vnuki.org/books/c39_380238_6b28ab4f35632af335cf0aa4_77b779abbba9d433fca9b2ab18cc8a/1893997790_ch07.pdf) (page consultée le 29 août 2010).
- Knothe, G. Krah, J. et Gerpen, J. V. (2005a). Cetane numbers–heat of combustion–why vegetable oils and their derivatives are suitable as a diesel fuel, *The biodiesel handbook*, pp. 72-80 AOCS Press, Champaign, Illinois, USA
- Knothe, G. Krah, J. et Gerpen, J. V. (2005b). Viscosity of Biodiesel, *The biodiesel handbook*, pp. 81-82 AOCS Press, Champaign, Illinois, USA
- Knothe, G. (2010). Biodiesel and renewable diesel: A comparison. *Progress in Energy and Combustion Science*, volume 36, numéro 3, p. 364-373
- Koberg, M., Cohen M., Ben-Amotz, A. et Gedanken, A. (2011). Bio-diesel production directly from the microalgae biomass of *Nannochloropsis* by microwave and ultrasound radiation. *Bioresource Technology*, volume 102, p. 4265-4269
- Korus, R.A., Hoffman, D.S., Bam, N., Peterson, C.L. et Drown, C., (1993). Transesterification process to manufacture ethyl ester of rape oil. The Proceedings of the First Biomass Conference of the Americas: Energy, Environment, Agriculture, and Industry, vol. II. National Renewable Energy Laboratory, Golden Co., p. 815–826.
- Lam, M.K., Lee, K.T. et Mohamed, A.R. (2010). Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: a review. *Biotechnol. Adv.*, volume 28, p. 500–518.
- Lapuerta, M.; Fernandez, J.R et de Mora, E.F. (2009). Correlation for the estimation of the cetane number of biodiesel fuels and implications on the iodine number. *Energy Policy*, volume 37, p. 4337–4344.
- Lardon, L., Hélias, A., Sialve, B., Steyer, J. et Bernard, O. (2009). Life-cycle assessment of biodiesel production from microalgae. *Environmental Science and Technology*, volume 43, numéro 17, p. 6475-6481

- Lee, S., Yoon, B. et Oh, H. (1998). Rapid method for the determination of lipid from the green alga *Botryococcus braunii*. *Biotechnology Techniques*, volume 12, numéro 7, p. 553-556
- Lee, J., Yoo, C., Jun, S., Ahn, C. et Oh, H. (2010). Comparison of several methods for effective lipid extraction from microalgae. *Bioresource Technology*, volume 101, p. 575-577
- Leung, D.Y.C et Guo, Y. (2006). Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production. *Fuel Process. Technol.*, volume 87. p. 883–890.
- Lewis, T., Nichols, P.D. et Mc Meekina, T.A. (2000). Evaluation of extraction methods for recovery of fatty acids from lipid-producing microheterotrophs. *Journal of Microbiological Methods*, volume 42, p. 107-116
- Li, X., Xu, H. et Wu, Q. (2007). Large-scale biodiesel production from microalga *Chlorella protothecoides* through heterotrophic cultivation in bioreactors. *Biotechnology and Bioengineering*, volume 98, numéro 4, p. 764-771
- Liang, Y., Sarkany, N. et Cui, Y. (2009). Biomass and lipid productivities of *Chlorella vulgaris* under autotrophic, heterotrophic and mixotrophic growth conditions. *Biotechnology Letters*, volume 31, p. 1043-1049
- Lindblad, P. (2005). Bio Hydrogen Nordic Energy Research Program, Uppsala University, Suède. [http://ruc.forsk.ruc.dk/site/en/projects/biobrint\(ba994f81-c872-44b0-b2a2-f4ecebcb8e45\).html](http://ruc.forsk.ruc.dk/site/en/projects/biobrint(ba994f81-c872-44b0-b2a2-f4ecebcb8e45).html) (Page consultée le 20 juin 2010).
- Lisa M., Lynen, F., Hokašek, M. et Sandra, P. (2007). Quantitation of triacylglycerols from plant oils using charged aerosol detection with gradient compensation, *Journal of Chromatography A*, volume 28, numéro 1176, p. 135-142
- Liu, K.S. (1994). Preparation of fatty acid methyl esters for gas chromatographic analysis of lipids in biological materials. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, volume 71, p. 1179–1187
- Longwell, J.P., Rubint, E.S. et Wilson, J. (1995). Coal: Energy for the future. *Progress in Energy and Combustion Science*, volume 21, p. 269-360
- Luque de Castro, M.D. et García-Ayuso, L.E. (1998). Soxhlet extraction of solid materials: an outdated technique with a promising innovative future. *Analytica Chimica Acta*, volume 369, p. 1-10.
- Ma, F., Hanna, M.A. (1999). Biodiesel production: a review. *Bioresour. Technol.*, volume 70, p. 1–15.

- Malinska, K. et Zabochnicka-Swiątek, M. (2010). Biosystems for air protection, *Air Pollution*, pp. 177-194, InTech, 978-953-307-143-5,
- Marchetti, J.M., Miguel, V.U. et Errazu, A.F. (2007). Possible methods for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, volume 11, numéro 6, p. 1300-1311
- Marmesat, S., Macado, R.E., Velasco, J. et Dorbangarnes, M.C. (2007). Used frying fats and oils. Comparison of rapid tests based on chemical and physical oil properties. *Int. J. Food. Sci. Technol.*, volume 42, p. 601-608.
- Molina Grima, E., Belarbi, E.H., Acien Fernandez, F.G., Robles Medina, A. et Chisti, Y. (2003). Recovery of microalgal biomass and metabolites: process options and economics. *Biotechnology Advances*, volume 20, numéro 7-8, p. 491-515.
- Montefrio, M.J., Xinwen, T. et Obbard, J.P. (2010). Recovery and pre-treatment of fats, oil and grease from grease interceptors for biodiesel production. *Appl. Energy*, volume 87, numéro 10, p. 3155-3161.
- Miao, X. et Wu, Q. (2004). High yield bio-oil production from fast pyrolysis by metaboliccontrolling of *Chlorella protothecoides*. *Journal of Biotechnology*, volume 110, p. 85-93
- Miao, X. et Wu, Q. (2006). Biodiesel production from heterotrophic microalgal oil. *Bioresource technology*, volume 97, numéro 6, p. 841-846
- Moser, B.R. (2008). Influence of blending canola, palm, soybean and sunflower oil methyl esters on fuel properties of biodiesel. *Ener. Fuels*, volume 22, p. 4301-4306.
- Munoz, M., Moreno, F., Monné, C., Morea, J. et Terradillos, J. (2011). Biodiesel improves lubricity of new low sulphur diesel fuels. *Renewable Energy*, volume 36, numéro 11, p. 2918-2924
- Nagle, N. et Lemke, P. (1990). Production of methyl-ester fuel from microalgae. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, volume 24, numéro 24-25, p. 355-361
- Naik, S.N., Goud, V.V., Rout, P.K. et Dalki, A.K. (2010). Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, volume 14, numéro 2, p. 578-597
- National Renewable Energy Laboratory. (2009). *Biodiesel handling and use guide*. pp. 1-56

- National Research Council (2007). Water Implications of Biofuels Production, In: National Research Council, 01.07.2010, <http://nationalacademies.org/wstb> (page consultée le 23 mai 2010).
- Natrah, F.M.I., Yusoff, F.M., Shariff, M., Abas, F. et Mariana, N.S. (2007). Screening of Malaysian indigenous microalgae for antioxidant properties and nutritional value. *Journal of Applied Phycology*, volume 19, numéro 6, p. 711-718
- Natural Ressources Canada (2011a). Government of Canada calls on industry to participate in new biofuels initiative, In: Natural Ressources Canada, 25.05.2011, <http://www.nrcan.gc.ca/media/newcom/2007/2007124-eng.php> (page consultée le 23 mai 2010).
- Natural Ressources Canada (2011b). Initiative de démonstration nationale sur le diesel renouvelable, In: Natural Ressources Canada, 23.05.2011, <http://oee.nrcan.gc.ca/transports/carburants-remplacement/programmes/idndr/rapport-2010/chap1.cfm?attr=16> (page consultée le 23 mai 2010).
- Naveed, S., Ramzan, N., Ashraf, A., Usman, J. et Shabbir, H.A.S. (2010). Modelling and simulation of coal gasification plant. *Journal of Pakistan Institute of Chemical Engineers*, volume 38, p. 1-6
- Nelson, R.G., Howell, S.A. et Weber, J.A. (1994). Potential feedstock supply and costs for biodiesel production. In: Bioenergy\_94, Proceedings of the Sixth National Bioenergy Conference. Reno/ Sparks, Nevada.
- Nigam, P.S. et Singh, A. (2011). Production of liquid biofuels from renewable resources. *Progress in Energy and Combustion Science*, volume 37, numéro 1, p. 52-68, ISSN 0360-1285
- Noordam, M. et Withers, R. 1996. Producing biodiesel from canola in the inland northwest: an economic feasibility study. Idaho Agricultural Experiment Station Bulletin No. 785. University of Idaho College of Agriculture, Moscow, Idaho, p. 12.
- Nyboer, J. et Grove, S. (2010). *A review of renewable energy in Canada, 2008*. pp. 1-25, <http://www.cieedac.sfu.ca> (page consultée le 2 septembre 2012)
- OCDE-FIT (2008). Les défis du changement climatique - Messages clés. Forum international sur les transports (premier), Session ministérielle, Leipzig, Allemagne, 28- 30 mai 2008. [www.SourceOCDE.org](http://www.SourceOCDE.org) (Page consultée le 11 juin 2010).

- Oyadomary, J. (2005). Algal images. In Keweenawalgae.mtu.edu.  
[http://www.keweenawalgae.mtu.edu/ALGAL\\_IMAGES/](http://www.keweenawalgae.mtu.edu/ALGAL_IMAGES/) (page consultée le 19 juin 2010)
- Penchev, P.I. (2010). *Étude des procédés d'extraction et de purification de produits bioactifs à partir de plantes par couplage de techniques séparatives à basses et hautes pressions*, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France.
- Perrut, M. (2000). Supercritical fluid applications: Industrial developments and economic issues. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, volume 39, numéro 12, p. 4531-4535
- Pirog, R. (2005). *CRD Report for Congress: World oil demand and its effect on oil prices*. Congressional Research Service - The Library of Congress, pp. 1-23
- Pulz, O. (2001). Photobioreactors: production systems for phototrophic microorganisms. *Applied Microbiology et Biotechnology*, volume 57, p. 287-293
- Qian, J., Wang, F., Liu, S. et Yun, Z., (2008). In situ alkaline transesterification of cottonseed oil for production of biodiesel and nontoxic cottonseed meal. *Bioresource Technology*, volume 99, numéro 18, p. 9009-9012.
- Radmann, E., Reinehr, C. et Costa, J. (2007). Optimization of the repeated batch cultivation of microalga *Spirulina platensis* in open raceway ponds. *Aquaculture*, volume 265, p. 118-126.
- Ramadhas, S., Jayaraj, S. et Muraleedharan, C. (2004), Use of vegetable oils as I.C. engine fuels – a review. *Renew. Energy*, volume 29, p. 727-742.
- Ramos, M.J., Fernandez, C.M., Casas, A., Rodriguez, L. et Perez, A. (2009). Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. *Bioresour. Technol.*, volume 100, pp. 261-268.
- Ranjbar, R., Inoue, R., Shiraishi, H., Katsuda, T. et Katoh, S. (2008). High efficiency production of astaxanthin by autotrophic cultivation of *Haematococcus pluvialis* in a bubble column photobioreactor. *Biochemical Engineering Journal*, volume 39, numéro 3, p. 575-580.
- Refaat, A.A., Attia, N.K., Sibak, H.A., El Sheltawy, S.T. et El Diwani, G.I. (2008). Production optimization and quality assessment of biodiesel from waste vegetable oil. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, volume 5, numéro 1, p. 75-82.
- Reflexion, Univ. Liège, Belgique, [http://reflexions.ulg.ac.be/cms/c\\_20502/chlamy-livre-son-secret-de-fabrication-de-lhydrogene?portal=j\\_55&printView=true](http://reflexions.ulg.ac.be/cms/c_20502/chlamy-livre-son-secret-de-fabrication-de-lhydrogene?portal=j_55&printView=true) (page consultée le 30 juin 2010).

- Roman-Leshkov, Y., Barrett, C.J., Liu, Z.Y. et Dumesic, J.A. (2007). Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates. *Nature*, volume 447, numéro 7147, p. 982-985.
- Ruiz-Mendes, M.V., Marmesat, S., Liotta, A. et Dobarganes, M.C. (2008). Analysis of used frying fats for the production of biodiesel. *Grasas Aceites*, volume 59, numéro 1, p. 45-50.
- Shafiee, S. et Topal, E. (2009). When will fossil fuel reserves be diminished? *Energy Policy*, volume 37, p. 181-189
- Samori, C., Torri, C., Samori, G., Fabbri, D., Galletti, P., Guerrini, F., Pistocchi, R. et Tagliavini, E. (2010). Extraction of hydrocarbons from microalga *Botryococcus braunii* with switchable solvents. *Bioresource technology*, volume 101, numéro 9, p. 3274-3279
- Santé Canada, Les algues bleues (cyanobactéries) et leurs toxines, <http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/cyanobacter-fra.php> (Page consultée le 09 juillet 2010).
- Sazdanoff, N., 2006. Modeling and Simulation of the Algae to Biodiesel Fuel Cycle. Report, Department of Mechanical Engineering, The Ohio State University, USA.
- Sawayama, S., Inoue, S., Dote, Y. et Yokoyama, S. (1995). CO<sub>2</sub> fixation and oil production through microalga. *Energy Conversion and Management*, volume 36, p. 721-731
- Schuchardt, U. et Lopes, O. (1988). Tetramethylguanidine catalyzed transesterification of fats and oils: A new method for rapid determination of their composition. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, volume 65, numéro 12, p. 1940-1941.
- Seregin, E.P., Gureev, A.A., Bugai, V.T., Makarov, A.A., Sarantidi, P.G. et Skovorodin, G.B. (1975). Lubricity of diesel fuels. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, volume 11, numéro 5, p. 360-363
- Sharma, Y.C. et Singh, B. (2008). Development of biodiesel from karanja, a tree found in rural India. *Fuel*, volume 87, numéro 8-9, p. 1740-1742.
- Shay, E.G. (1993). Diesel fuel from vegetable oil: status and opportunities. *Biomass Bioenergy* volume 4, numéro 4, p. 227-242.
- Sheehan, J., Combreco, V., Duffield, J., Graboski, M. et Shapouri, H. (1998). An overview of biodiesel and petroleum diesel life cycles. *National Renewable Energy Laboratory*, Golden, Colorado, USA, pp. 1-47, <http://www.nrel.gov/docs/legosti/fy98/24772.pdf> (page consultée le 20 juin 2012).



- Sheehan, J., Dunahay, T., Benemann, J. et Roessler, P. (1998). *A look back at the U.S. Department of Energy's aquatic species program—biodiesel from algae*. U.S. Department of Energy's Office of Fuels Development, pp. 1-325, <http://www.nrel.gov/docs/legosti/fy98/24190.pdf> (page consultée le 20 juin 2012).
- Shumacher, L. (2005). Biodiesel Lubricity. *The biodiesel handbook*, Knothe, G., Krahl, J. et Gerpen, J. V., pp. 127-133 AOCS Press, Campaign, Illinois, USA
- Sialve, B., Bernet, N. et Bernard, O. (2009). Anaerobic digestion of microalgae as a necessary step to make microalgal biodiesel sustainable. *Biotechnology Advances*, volume 27, p. 409-416
- Smith, V.H., Sturm, B.S.M., deNoyelles, F.J. et Billings, S.A. (2009). The ecology of algal biodiesel production. *Trends in Ecology and Evolution*, volume 25, numéro 6, p. 301-309
- Smith, C.R., Jr Hagemann, J.W. et Wolff, I.A. (1964). The occurrence of 6,9,12,15-Octadecatetraenoic in Echium plantagineum seed oil, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, volume 41, p. 290-291.
- Soares, R.R., Simonetti, D.A. et Dumesic, J.A. (2006). Glycerol as a source for fuels and chemicals by low-temperature catalytic processing. *Angewandte Chemie - International Edition*, volume 45, numéro 24, p. 3982-3985
- Soriano, N.U., Migo, V.P., Sato, K. et Matsumura, M. (2005). Crystallization behavior of neat biodiesel and biodiesel treated with ozonized vegetable oil. *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.*, volume 107, p. 689-696.
- Sotoft, L.F., Rong, B., Christensen, K.V. et Norddahl, B. (2010). Process simulation and economical evaluation of enzymatic biodiesel production plant. *Bioresource Technology*, volume 101, numéro 14, p. 5266-5274, ISSN 0960-8524
- Spolaore, P., Joannis-Cassan, C., Duran, E. et Isambert, A. (2006). Commercial applications of microalgae. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, volume 101, numéro 2, p. 87-96
- Srivastava, A. et Prasad, R. (2000). Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, volume 4, numéro 2, p. 111-133
- Stansell, G.R., Gray, V.M. et Sym, S.D. (2012). Microalgal fatty acid composition: implications for biodiesel quality. *Journal of Applied Phycology*, volume 24, numéro 4, p. 791-801.

- Statistics Canada (2011). *Energy statistics handbook: First quarter 2011*. pp. 1-170, <http://www.statcan.gc.ca/pub/57-601-x/57-601-x2011001-eng.pdf> (page consultée le 27 septembre 2012).
- Suh, I.S. et Lee, C. (2003). Photobioreactor engineering: Design and performance. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, volume 8, numéro 6, p. 313-321
- Takagi, M., Karseno, S. et Yoshida, T. (2006). Effect of salt concentration on intracellular accumulation of lipids and triacylglyceride in marine microalgae *Dunaliella* cell *Journal of Bioscience and Bioengineering*, volume 101, p. 223-226
- Tan, K.T. et Lee, K.T. (2011). A review on supercritical fluids (SCF) technology in sustainable biodiesel production: Potential and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, volume 15, numéro 5, p. 2452-2456
- Tang, Z., Wang, L. et Yang, J. (2008). Transesterification of rapeseed oil catalyzed by liquid organic amine in supercritical methanol in a continuous tubular-flow reactor. *European Journal of Lipid Science and Technology*, volume 110, numéro 8, p. 747-753.
- Tomasevic, A.V., Siler-Marinkovic, S.S. (2003). Methanolysis of used frying oil. *Fuel Process. Technol.*, volume 81, p. 1-6.
- Tran, H., Hong, S. et Lee, C. (2009). Evaluation of extraction methods for recovery of fatty acids from *Botryococcus braunii* LB 572 and *Synechocystis* sp. PCC 6803. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, volume 14, numéro 2, p. 187-192.
- Travieso, L., Hall, D., Rao, K., Benitez, F., Sanchez, E., Borja, R., (2001). A helical tubular photobioreactor producing *Spirulina* in a semicontinuous mode. *International Biodeterioration and Biodegradation*, volume 47, p. 151-155.
- Tyson, S.K. (2001). *Biodiesel handling and use guidelines*. pp. 1-22, [http://www.angelfire.com/ks3/go\\_diesel/files042803/biodiesel\\_handling.pdf](http://www.angelfire.com/ks3/go_diesel/files042803/biodiesel_handling.pdf) (page consultée le 30 juin 2010).
- Umdu, E.S., Tuncer, M. et Seker, E. (2009). Transesterification of *Nannochloropsis oculata* microalga's lipid to biodiesel on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported CaO and MgO catalysts. *Bioresource Technology*, volume 100, numéro 11, p. 2828-2831.
- United States Environmental Protection Agency (2002). *A comprehensive analysis of biodiesel impacts on exhaust emissions*. pp. 1-118

- U.S. Energy Information Administration (2009). World proved reserves of oil and natural gas, most recent estimates, In: U.S. Energy Information Administration, 19.03.2011, <http://www.eia.doe.gov/international/reserves.html> (page consultée le 26 mai 2012).
- U.S. Energy Information Administration (2011). *Annual energy outlook - 2011*. pp. 1-246, [http://www.eia.doe.gov/forecasts/aeo/pdf/0383\(2011\).pdf](http://www.eia.doe.gov/forecasts/aeo/pdf/0383(2011).pdf) (page consultée le 26 mai 2012)
- Vaidya, P.D. et Rodrigues, A.E. (2009). Glycerol reforming for hydrogen production: A review. *Chemical Engineering and Technology*, volume 32, numéro 10, p. 1463-1469
- Van Harmelen, T. et Oonk, H. (2006). Microalgae biofixation processes : Applications and Potential Contributions to Greenhouse Gas Mitigation Options. In International Network on Biofixation of CO<sub>2</sub> and Greenhouse Gas Abatement with Microalgae, International Energy Agency Greenhouse Gas R&D Programme. 45 p. Site de fluxfarm.com [En ligne]. <http://www.fluxfarm.com/uploads/3/1/6/8/3168871/biofixation.pdf> (Page consultée le 09 juillet 2010).
- Veillette, M., Chamoumi, M., Faucheux, N. et Heitz, M. (2011). Microalgae-based oil for biodiesel production. World Academy of Science, Engineering and Technology, International conference on water, energy and environment, Phuket, Thaïlande, 21-23 décembre 2011, 60, p. 787-790
- Vicente, G., Martinez, M. et Aracil, J. (2004). Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. *Bioresource Technology*, volume 92, numéro 3, p. 297-305.
- Viot, M., Tomao, V., Ginies, C., Visinoni, F. et Chemat, F. (2008). Microwave-integrated extraction of total fats and oils. *Journal of Chromatography A*, volume 1196, p. 57-64.
- Wang, L., Min, M., Li, Y., Chen, P., Chen, Y., Liu, Y., Wang, Y. et Ruan, R. (2010). Cultivation of green algae *Chlorella* sp. in different wastewaters from municipal wastewater treatment plant. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, volume 162, numéro 4, p. 1174-1186
- Wei, A., Zhang, X., Wei, D., Chen, G., Wu, Q. et Yang, S. (2009). Effects of cassava starch hydrolysate on cell growth and lipid accumulation of the heterotrophic microalgae *Chlorella protothecoides*. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, volume 36, numéro 11, p. 1383-1389

- Weissman, J.C. (1988). Photobioreactor design: Mixing, carbon utilization, and oxygen accumulation. *Biotechnology and Bioengineering*, volume 31, numéro 4, p.336–344
- The White House (2010). Obama announces steps to boost biofuels, clean coal : Office of the Press Secretary, 23.05.2011, <http://www.whitehouse.gov/the-press-office/obama-announces-steps-boost-biofuels-clean-coal> (page consultée le 25 juin 2012).
- Wigmosta, M.S., Coleman, A.M., Skaggs, R.J., Huesemann, M.H. et Lane, L.J. (2011). National microalgae biofuel production potential and resource demand. *Water Ressources Research*, vololume 47, numéro 4, p. 1-13
- Williams, P.J. et Laurens, L.M. (2010). Microalgae as biodiesel and biomass feedstocks: Review and analysis of the biochemistry, energetics and economics. *Energy and Environmental Science*, volume 3, p. 554-590
- Wiltshire, K.H., Boersma, M., Möller, A. et Buhtz, H. (2000). Extraction of pigments and fatty acids from the green alga *Scenedesmus obliquus* (Chlorophyceae). *Aquatic Ecology*, volume 34, numéro 2, p. 119-126
- Wikipedia, Algue verte, [http://fr.wikipedia.org/wiki/Algue\\_verte](http://fr.wikipedia.org/wiki/Algue_verte) (page consultée le 1 juin 2010).
- Wu, Z. et Shi, X. (2008). Rheological properties of *Chlorella pyrenoidosa* culture grown heterotrophically in a fermentor. *Journal of Applied Phycology*, volume 20, numéro 3, p. 279-282
- Xin, L., Hong-ying, H., Ke, G. et Ying-xue, S. (2010). Effects of different nitrogen and phosphorus concentrations on the growth, nutrient uptake, and lipid accumulation of a freshwater microalga *Scenedesmus* sp. *Bioresource Technology*, volume 101, numéro 14, p. 5494-5500
- Xiong, W., Li, X., Xiang, J. et Wu, Q. (2008). High-density fermentation of microalga *Chlorella protothecoides* in bioreactor for microbio-diesel production. *Applied Microbiology and Biotechnology*, volume 78, p. 29-36
- Xu, H., Miao, X. et Wu, Q. (2006). High quality biodiesel production from a microalga *Chlorella protothecoides* by heterotrophic growth in fermenters. *Journal of Biotechnology*, volume 126, p. 499-507
- Xu, L., Weathers, P.J., Xiong, X. et Liu, C. (2009). Microalgal bioreactors: Challenges and opportunities. *Engineering in Life Sciences*, volume 9, numéro 3, p. 178-189

Yaguchi, T., Tanaka, S., Yokochi, T., Nakahara, T. et Higashihara, T. (1997). Production of high yields of docosahexaenoic acid by *Schizochytrium* sp. strain SR21. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, volume 74, numéro 11, p. 1431-1434

Yazdani, S.S. et Gonzalez, R. (2007). Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry. *Current Opinion in Biotechnology*, volume 18, numéro 3, pp. 213-219